

Entwicklung von biobasierten, ungesättigten Polyesterharzen auf Basis von Itaconsäure

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades
einer Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Michaela Grau
aus Berlin-Mitte

1. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop
2. Referent: Professor Dr. Henning Menzel
eingereicht am: 01.06.2016
mündliche Prüfung (Disputation) am: 16.09.2016

Druckjahr 2016

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

H. Storz, G. Laurenzano, M. Grau, K.-D. Vorlop, *From biomass to bio-based advanced materials*, International Conference on Advanced Materials Science and Technology, Surakarta, Indonesia, 2014.

G. Laurenzano, M. Grau, H. Storz, *From Biomass to bio-based Monomers and Composites* 10th Joint International Conference on Chemistry, Solo, Indonesia, 2015.

"Der Fortschritt lebt vom Austausch des Wissens."

(Albert Einstein 1879 – 1955)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Kurzzusammenfassung.....	VI
Abstract.....	VII
Kapitel 1	1
1 Einleitung	1
1.1 Aktuelle Situation.....	3
1.2 Konventionelle UP-Harze - Stand der Technik	5
1.2.1 Styrol-Problematik	6
1.3 Nachwachsende Rohstoffe: Biobasierte Monomere und Polymere	8
Kapitel 2	12
2 Aufgabenstellung.....	12
Kapitel 3	14
3 Theoretische Grundlagen	14
3.1 Bisherige Arbeiten zu UP-Harzen auf Itaconsäure- bzw. Glycerinbasis	14
3.2 Reaktionsmechanismen	18
3.2.1 Polykondensation	18
3.2.2 Hyperverzweigte Polymere	19
3.2.3 A ₂ +B ₃ -Strategie	21
3.2.4 Nebenreaktionen.....	24
3.2.5 Aushärtungsreaktion zum Duromer	26
3.3 Die Theorie der Gelierung.....	29

3.4	Charakterisierungsmethoden und Analytik: Instrumentelle Analytik	32
3.4.1	Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatographie, SEC)	32
3.4.2	Rheologie, Rheometrie, und Viskosität.....	35
3.4.3	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA).....	45
3.4.4	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)	47
3.4.5	Endgruppen- und Doppelbindungsbestimmung.....	47
3.4.6	Gaschromatographie (GC)	50
3.4.7	Rheometrische Betrachtung der Gelpunktbildung zur Aushärtung.....	51
3.4.8	Mechanische Eigenschaften	52
3.5	Theorie zu Struktur-Wirkungsbeziehungen.....	53
	Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Arrhenius-Beziehung).....	53
Kapitel 4	56
4	Ergebnisse und Diskussion	56
4.1	Analyse und Eigenschaften konventioneller UP-Harze	57
4.1.1	Zielparameter	63
4.2	Entwicklung biobasierter Reaktivverdünner für UP-Harze	65
4.3	Allgemeine Synthese- und Analytikvorschrift für UP-Harze.....	69
4.3.1	Standard-Synthesevorschrift	70
4.3.1.1	Katalysatorwahl	71
4.3.2	Standard Analytikvorschrift	72
4.4	Synthese von biobasierten Polyestern: Variation der Alkoholkomponenten.....	75
4.4.1	Verwendung von Trimethylolpropan als petrochemische Alkoholkomponente	76
4.4.2	Verwendung von Glycerin als biobasierte Alkoholkomponente	78

4.4.3	Verwendung von Pentaerythrit als biobasierte Alkoholkomponente	87
4.4.4	Verwendung von Glycerin als biobasierte Alkoholkomponente und Pentaerythrit als Kernmolekül	90
4.4.5	Verwendung von Diglycerin als biobasierte Alkoholkomponente	98
4.4.6.	Reaktionsführung in verdünnter Lösung.....	103
4.4.7	Neues Kernmolekül aus Citronensäure und 1,3-Propandiol	105
4.5	Optimierung von Poly(glycerylitaconat) als biobasiertes UP-Harz	107
4.5.1	Viskositäten, Molmassen, Säurezahl und Iod-Zahl	107
4.5.2	Viskositätsänderung mit der Temperatur und einem Reaktivverdünner	109
4.5.3	Glasübergangstemperatur	110
4.5.4	Mechanische Eigenschaften	112
4.5.5	Gelpunktbestimmung	114
4.5.6	Zusammenfassung der Produkteigenschaften des optimierten Harzes	118
4.5.7	Fazit	121
Kapitel 5	123
5	Zusammenfassung.....	123
Kapitel 6	126
6	Ausblick.....	126
Kapitel 7	127
7	Experimenteller Teil.....	127
7.1	Verwendete Chemikalien.....	127
7.1.1	Lösungsmittel und Chemikalien für die Analytik	127
7.1.2	Edukte für die Polymersynthesen.....	129

7.2 Charakterisierungsmethoden und Instrumentelle Analytik	130
7.2.1 Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatographie, SEC) ..	130
7.2.2 Rheometer	131
7.2.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA).....	132
7.2.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)	133
7.2.5 Endgruppen- und Doppelbindungsbestimmung: Quantitative Titrationsen	133
7.2.6 Gaschromatographie (GC)	133
7.2.7 Mechanische Eigenschaften	134
7.3 Synthesen.....	135
7.3.1 Reaktivverdünnersynthesen	135
7.3.2 Synthesen der verzweigten ungesättigten Polyester.....	136
7.3.2.1 Synthese von Poly(trimethylolpropanylitaconat)	136
7.3.2.2 Synthese von Poly(glycerylitaconat) (PGI)	137
7.3.2.3 Synthese von Poly(pentaerythritylitaconat)	137
7.3.2.4 Synthese von Poly(glyceryl-co-pentaerythritylitaconat)	138
7.3.2.5 Synthese von Poly(diglycerylitaconat)	139
7.3.2.6 Reaktionsführung in verdünnter Lösung	139
7.3.2.7 Synthese des Kernmoleküls aus Citronensäure und 1,3-Propandiol	140
7.3.2.7.1 Endcapping mit Itaconsäure	140
7.4 Aushärtungen.....	141
Kapitel 8	142
8 Anhang	142
8.1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Arrhenius-Beziehung).....	142
8.2 Mechanische Eigenschaften eines faserverstärkten UP-Harzes	145

INHALTSVERZEICHNIS

8.3 Literaturverzeichnis	146
8.4 Abkürzungsverzeichnis	157
8.5 Abbildungsverzeichnis	160
8.6 Tabellenverzeichnis	164
Danksagung.....	167

Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahren haben ungesättigte Polyester und ungesättigte Polyesterharze auf Basis nachwachsender Rohstoffe große Aufmerksamkeit in Hinblick auf die Erschöpfung der Erdölvorräte bekommen. Eine Reihe von biobasierten, ungesättigten Polyestern basierend auf Itaconsäure und Glycerin, Diglycerin, Pentaerythrit beziehungsweise Trimethylolpropan wurden durch Schmelzpolykondensationsreaktionen bei 170°C hergestellt. Zu Beginn der Veresterung wurde die autokatalytische Wirkung der Itaconsäure ausgenutzt, anschließend kam Dibutylzinnoxid als Katalysator zum Einsatz. Weiterhin sind Reaktivverdünner auf Basis von Itaconsäure mit verschiedenen Alkoholen hergestellt und charakterisiert worden. Zusätzlich wurde geprüft, ob diese sich als Alternative zu dem klassischen Reaktivverdünner Styrol eignen. Strukturinformationen sind mittels FTIR, Doppelbindungs- und Säurezahltitrationen ermittelt worden. Die Molmasse der verzweigten Polyester wurde mit der Größenausschlusschromatographie identifiziert. Die Ruhescherviskositäten der ungesättigten Polyester wurden mit dem Rheometer bestimmt. Der Restmonomergehalt des Reaktivverdünners wurde gaschromatographisch ermittelt. Die Viskositäten und die mittleren Molmassen der unterschiedlichen Polyester erstreckt sich über einen Bereich von ca. 400 Pa·s bis ca. 50.000 Pa·s beziehungsweise von ca. 1.000 g/mol bis 3.100 g/mol. Mit der Arrhenius-Beziehung lassen sich Fließaktivierungsenergien zwischen 85 kJ/mol und 130 kJ/mol berechnen, was auf ein verzweigtes Strukturmerkmal hindeutet. Die Aushärtungsreaktionen der flüssigen Polyester zum festen Duomer erfolgte bei erhöhter Temperatur (60°C) mit dem Härtingssystem Methylethylketonperoxid-Härter und einem Cobalt-Beschleuniger. Mittels Materialprüfmaschine und dynamisch-mechanischen Analysen wurden Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen, Biegefestigkeiten und -moduln sowie Gelzeiten und Glasübergangstemperaturen bestimmt. Das geeignetste Produkt, Poly(glycerlyitaconat), besitzt eine Zugfestigkeit von 10 MPa, eine Biegefestigkeit von ca. 60 MPa und ein Biegemodul von 6.900 MPa, sowie eine Gelzeit von ca. 30 Minuten und eine Glasübergangstemperatur von 92°C. Dieses Produkt wurde mit Dimethylitaconat als alternativem, biobasiertem Reaktivverdünner in variierenden Anteilen versetzt und charakterisiert. Es zeigte sich, dass die Viskosität, die mechanischen Eigenschaften, die Glasübergangstemperatur sowie die Gelzeiten jeweils verbessert werden konnten. Insgesamt ergibt sich ein großes Substitutionspotential für konventionelle UP-Harzanwendungen zum Beispiel im Bereich der Prepregs, der Gießharze und Beschichtungen.

Abstract

In the last years, bio-based unsaturated polyesters (UPs) and unsaturated polyester resins (UPRs) have attracted a significant attention in regard to the depletion of crude oil reserves. A series of bio-based unsaturated polyesters were synthesized based of itaconic acid with glycerol, diglycerol, pentaerythritol and trimethylolpropane by melt polycondensation at 170°C. At the beginning of the esterification, the autocatalytic effect of itaconic acid was exploited, followed by dibutyltin oxide acid as catalyst. Furthermore, reactive diluents based on itaconic acid with various alcohols were prepared and characterized. In addition, it was examined whether this is suitable as an alternative to the traditional reactive diluent styrene. Structural informations were determined by FTIR, double bond and acid value titrations. The molar mass of the branched polyesters were identified size-exclusion chromatography. The rest shear viscosities of unsaturated polyester were determined by rheometer. The residual monomer content of the reactive diluent was determined by gas chromatography. The viscosities and molar masses of the different polyesters cover a range of about 400 Pa·s to about 50.000 Pa·s, respectively of approximately 1.000 g/mole to 3.100 g/mole. Using the Arrhenius relation flow activation energies between 85 kJ/mole and 130 kJ/mole can be calculated, which indicates a branched structural feature.

The curing reaction of the liquid to the solid thermoset polyester was carried out at elevated temperature (60°C) with the methylethylketonperoxide hardener and a cobalt accelerator. Using the material testing machine and dynamic mechanical analyzes the tensile strengths, the elongations at break, the flexural strengths, the flexural modulus as well as the gel times and glass transition temperatures were determined. The most suitable product, poly(glycerlyitaconate), has a tensile strength of 10 MPa, a flexural strength of about 60 MPa and a flexural modulus of 6.900 MPa, a gel time of approximately 30 minutes and a glass transition temperature of 92°C. To this product dimethylitaconate as an alternative, bio-based reactive diluent was added in varying portions. It was found that the viscosity, the mechanical properties, the glass transition temperature and the curing times were respectively improved. Altogether, the results show a great potential of substitution for conventional UP resin applications, for example in the range of prepregs, casting resins and coatings.

Kapitel 1

1 Einleitung

„Polymerisationsprozesse im weiteren Sinn sind alle Prozesse, bei denen zwei oder mehrere Moleküle sich zu einem Produkt mit gleicher Zusammensetzung, aber höherem Molekulargewicht, vereinigen.“^[1] Mit diesem Satz definierte Hermann Staudinger im Jahre 1920 die Polymerisationsprozesse und bildete mit seinen Forschungen in dem Bereich der makromolekularen Chemie eine Grundlage für das rasante Wachstum der Kunststoffproduktion. Hermann Staudinger gilt als „Vater der makromolekularen Chemie“ und hat mit seinen Erkenntnissen einen wichtigen Beitrag zur technischen Entwicklung der Kunststoffindustrie geleistet.^[2, 3] Kunststoffe wurden nicht immer aus Rohstoffen fossilen Ursprungs hergestellt. Bereits die ersten Kunststoffe waren biobasiert.^[2, 4] Einige polymere Naturstoffe fanden bereits im 17. und 18. Jahrhundert Verwendung, auch wenn der chemische Grundaufbau unbekannt war. Hierzu zählen der natürlich vorkommende Asphalt welches als Dichtungsmittel Verwendung fand, sowie Schellack oder Bernstein als Pfeilspitze und Schmuckgegenstand. Weiterhin wurden Baumharze, zum Beispiel das Guttapercha, als Gummi verwendet.^[2, 5] Die letzteren sind Harze, welche aufgrund ihrer kunststoffähnlichen Eigenschaften als Vorläufer der Kunststoffe gesehen werden können. Im 19. Jahrhundert entwickelte Goodyear Kautschuk aus dem Milchsafte des Kautschukbaumes und Parkes synthetisierte Celluloid™ aus Cellulosenitrat und Campher.^[2, 5] Diese frühen Kunststoffe basieren überwiegend auf natürlichen Rohmaterialien. Diese ersten Biokunststoffe verloren aufgrund des Erdölbooms schnell an Bedeutung.^[4] Im 20. Jahrhundert kommt eine Reihe von weiteren Kunststoffen hinzu, welche auf Basis von fossilen Rohstoffen hergestellt werden können. Zunächst wurde das Bakelit aus Phenol und Formaldehyd synthetisiert^[2, 5, 6]. Durch die Polymerisation von Styrol wurde das Polystyrol (PS) hergestellt. Weiterhin entwickelte Carothers ungesättigte Polyester durch Polykondensation eines mehrwertigen Alkohols mit

einer Dicarbonsäure. Die ungesättigten Polyesterharze (UP-Harze) stellen eine der wichtigsten Kunststoffklassen dar und können mit Katalysator-Beschleuniger-Systemen zu vernetzten Duromeren aushärten, ohne eine Bildung von Nebenprodukten.^[7] Weiterhin wurde Plexiglas durch Polymerisation von Methacrylsäuremethylester hergestellt sowie die Polyamide Nylon und Perlon wurden von Carothers beziehungsweise Schlack synthetisiert. Ebenso bedeutsam wie die Synthese der ungesättigten Polyesterharze (UP-Harz) waren zum Beispiel die Entwicklungen von Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (LDPE und HDPE), Polytetrafluorethen (PTFE, Teflon), Polyethylenterephthalat (PET), sowie die Epoxid-Harze durch Polykondensations- beziehungsweise Polyadditionsreaktionen.^[5, 6] Abbildung 1 zeigt den Anstieg Kunststoffproduktion von 1950 bis 2012^[6, 8] und verdeutlicht die heutige Bedeutung der Kunststoffe für Industrie, Forschung und Wissenschaft. Ersichtlich ist, dass Kunststoffe in der heutigen Zeit nicht mehr weg zu denken sind.

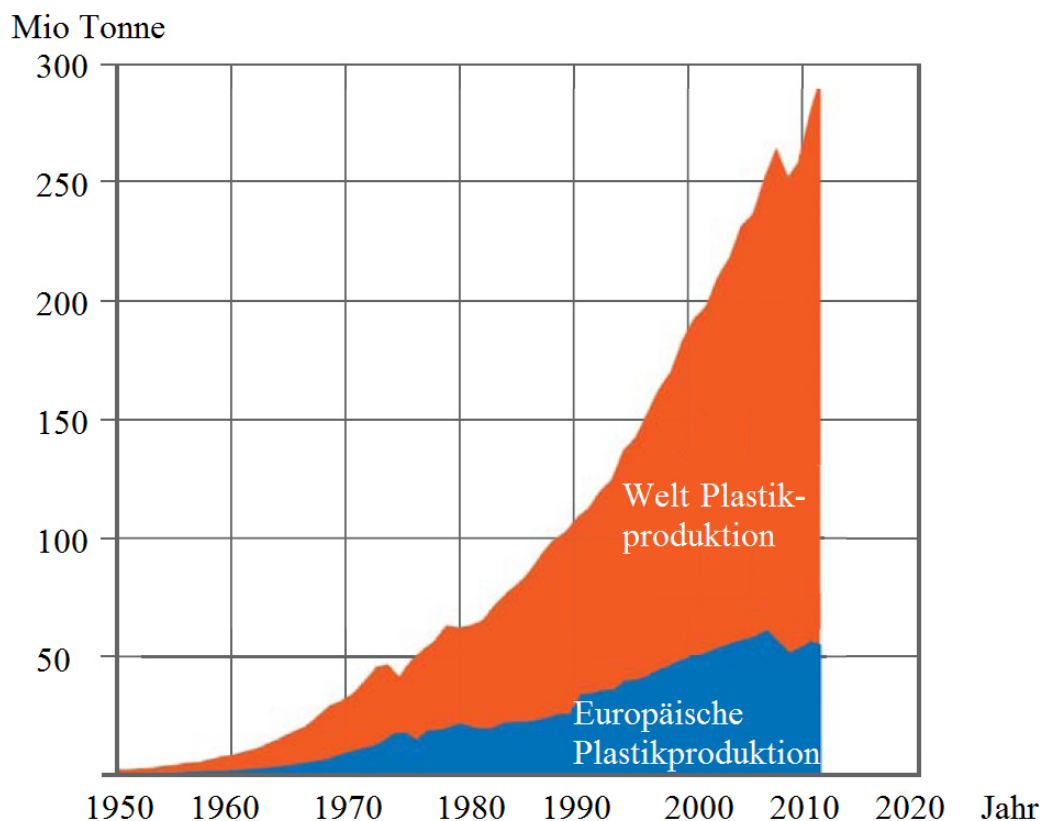


Abbildung 1: Welt-Kunststoffproduktion von 1950 bis 2012. ^[6, 8]

Die im 17. bis 19. Jahrhundert hergestellten Kunststoffgegenstände wurden auf Basis von natürlichen Materialien hergestellt. Diese wiesen jedoch Eigenschaften auf, die nicht für jede Anwendung geeignet sind, wie zum Beispiel eine schlechte Oberflächenbeschaffenheit oder Sprödigkeit.^[8] Daher wurden diese im 20. Jahrhundert durch neue Kunststoffe auf Erdölbasis

abgelöst. Es eröffnete sich ein großer Bereich mit vielen verschiedenen Kunststoffen für unterschiedlichste Anwendungen. Aufgrund des Problems der Knappheit der Erdölreserven ist es nun, im 21. Jahrhundert, ein großes Forschungsthema neue Kunststoffe auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen herzustellen, die die bisherigen Produkte ersetzen sollen.^[4, 9-11] Eine biobasierte Wirtschaft ist zukünftig unumgänglich, da die Substitution der erdölbasierten Produkte erforderlich ist. Dies kann zum Beispiel durch Drop-in replacements oder durch gänzlich neue Produkte realisiert werden. Diese Kunststoffe der „nächsten Generation“ sollen echte Alternativen darstellen, die ähnliche mechanische, physikalische und flüssige Eigenschaften besitzen, wie deren erdölbasierten Analoga.^[11-13] Ein Beispiel ist die „First-Generation PlantBottle™“ von dem Unternehmen Coca-Cola. Das für die PET-Flasche verwendete Ethylenglykol wird aus Bioethanol gewonnen, wodurch die Flasche zu 30% aus biobasierten Materialien besteht. Die Terephthalsäure wird in diesem Fall noch petrochemisch hergestellt, da eine Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen als aufwendig und teuer galt. Das Unternehmen ist weiter bestrebt eine 100% bio-basierte und recycelbare „PlantBottle™ 2.0“ herzustellen, indem die enthaltene Terephthalsäure durch die bio-basierte Furandicarbonsäure ersetzt werden soll. Aufgrund ähnlicher Eigenschaften könnten zukünftig die konventionellen PET-Flaschen durch PEF-Flaschen ersetzt werden.^[2, 4, 11, 14] Weiterhin sollen diese Kunststoffe der Umweltverschmutzung, den Preisschwankungen für Erdöl und dem Klimawandel entgegen wirken.^[12, 13, 15-17] Eine aktuelle Studie prognostiziert die weltweite Kapazität von biobasierten Kunststoffen von 0,36 Mio. t in 2007 bis 2,33 Mio. t im Jahr 2013 und 3,45 Mio. t 2020 zu erhöhen, was bedeutet, dass ein 9,6-facher Anstieg von biobasierten Kunststoffen gegenüber 2007 erwartet wird.^[12, 18]

1.1 Aktuelle Situation

In den vergangenen Jahren hat die Besorgnis über Umweltverschmutzung, dem Klimawandel durch Treibhausgasemissionen sowie die Verknappung fossiler Ressourcen deutlich die Suche nach biobasierten Alternativen vorangetrieben.^[19] Aufgrund des weltweit rasanten Anstiegs des Kunststoffverbrauchs, der Preisentwicklung und der Limitierung des Rohstoffs Erdöl ist die Entwicklung von Kunststoffen auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen aktuell von großer Bedeutung.^[6, 8, 12, 13, 15, 16] UP-Harze werden in Deutschland jährlich ca. 45 Tsd. t produziert, was einem Wert von über 100 Mio. € entspricht.^[20] Im Jahr 2013 belief sich die weltweite Produktion von UP-Harzen auf etwa 4,3 Mio. t. Dies entspricht einem

Produktionsumsatz von ca. 6,5 Mrd. USD und weiterhin wird eine jährliche Wachstumsrate von 6% prognostiziert.^[21]

Fossile Rohstoffe dienen zum einen für die Energieerzeugung und sind weiterhin Basis für viele unserer Alltagsprodukte. Der überwiegende Teil der Kunststoffprodukte werden aus fossilen Rohstoffen gewonnen.^[9] Diese Rohstoffe sind begrenzt, daher wurden viele Studien durchgeführt, die voraussagen, dass alle fossilen Ressourcen innerhalb von wenigen Jahrhunderten erschöpft sein werden (vgl. Abbildung 2).^[9, 22, 23] Das zunehmende Umweltbewusstsein über begrenzte Reserven von fossilen Rohstoffen hat die Suche nach neuen polymeren Materialien und Fertigungsverfahren aus nachhaltigen, erneuerbaren Rohmaterialien vorangetrieben. Biomasse stellt einen Kohlenstoffneutralen nachwachsenden Rohstoff für die Produktion von neuen Polymermaterialien dar, woraus sich neben dem wirtschaftlichen Nutzen ebenfalls klimatische Vorteile ergeben.^[23-25]

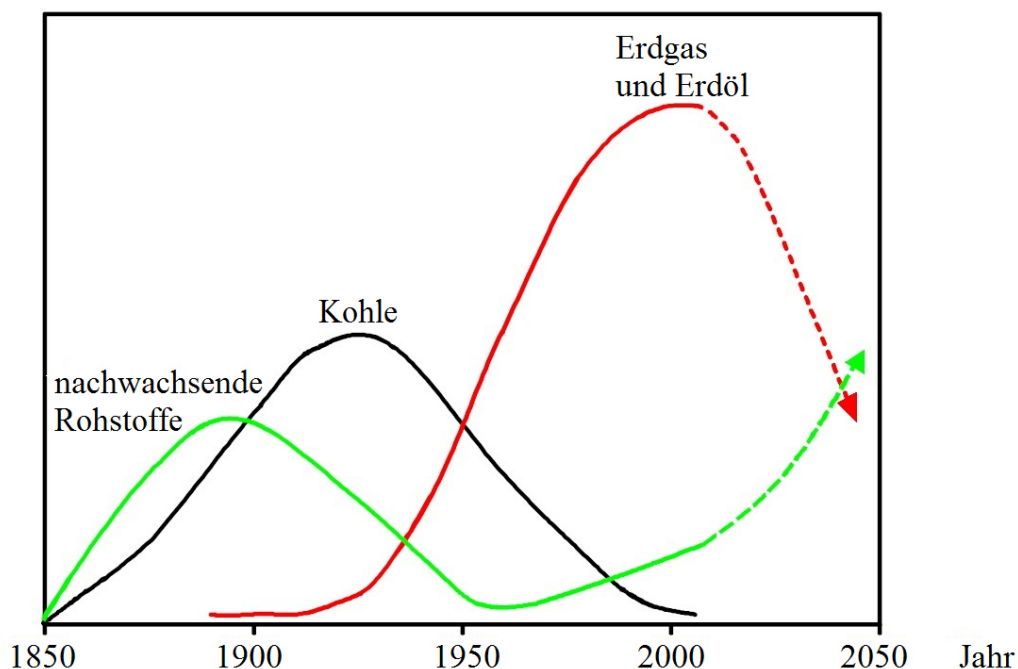


Abbildung 2: Unterschiedliche Rohstoffe und deren Perspektiven.^[22]

Der Ersatz von Materialien auf Basis von Rohöl durch erneuerbare, biobasierte Produkte hat die Kunststoff-Verpackungsindustrie bereits stark vorangebracht. Diese Kunststoffe werden aus natürlich vorkommenden Polymeren, wie Zucker, Stärke und Zellulose hergestellt und wurden bereits seit den 1980er Jahren als Nischen-Produkte und für Low-Performance-Anwendungen genutzt.^[9, 25] Es bestehen diverse Möglichkeiten für die Darstellung neuartiger Monomere für die Synthese von strukturell und funktionell unterschiedlichen Polymeren aufgrund der Vielzahl von Rohstoffen die die Natur bietet, wie zum Beispiel Kohlenhydrate,

Öle und Fette beziehungsweise Fettsäuren sowie Terpene.^[11, 17, 24, 25] Im Vergleich zu petrochemisch dargestellten Monomeren und Polymeren ist die Verwendung von biobasierten Monomeren zur Synthese von Polymeren gegenwärtig gering. Natürliche Pflanzenöle sowie Stärke und Zellulose sind die wichtigsten Klassen von erneuerbaren Energien aufgrund ihrer diversen Möglichkeiten zur chemischen Umwandlung in andere Substanzen, ihrer universellen Verfügbarkeit sowie ihres niedrigen Preises. Diese Substanzklassen werden von der chemischen Industrie als vielversprechende Alternativen zu fossilen Rohstoffen gesehen, da aus ihnen unter anderem Monomere für die Synthese für UP-Harze hergestellt werden können.^[24] Ungesättigte Polyesterharze werden derzeit vorwiegend auf Basis fossiler Rohstoffe produziert. Aus ökologischen Gründen und auch zur Schonung fossiler Rohstoffreserven werden in der Kunststoffindustrie zunehmend Monomere aus nachwachsenden Rohstoffen verwendet, aus denen weitgehend CO₂-neutrale UP-Harzprodukte hergestellt werden können.

Biobasierte Polymer-Produkte basieren auf nachwachsende Biomasse-Rohstoffe und bilden die Grundlage für ein Portfolio von nachhaltigen, öko-effizienten Produkten. Diese biobasierten Polymerwerkstoffe können problemlos mit den derzeitig dominierenden Erzeugnissen auf der Grundlage von Erdölausgangsstoffen als große Konkurrenz betrachtet werden. Nachhaltigkeit, industrielle Ökologie sowie Öko-Effizienz und grüne Chemie treiben die Entwicklung von Materialien der nächsten Generation, von Produkten und Prozessen voran.^[26, 27]

1.2 Konventionelle UP-Harze - Stand der Technik

In den 1920er Jahren wurden erste Forschungsarbeiten zu Polykondensationsreaktionen von Carothers durchgeführt, in denen er u.a. die Polykondensation zwischen ungesättigten Dicarbonsäuren und Diolen erforschte.^[28, 29] Im Jahre 1941 wurden UP-Harze in Faserverbundmaterialien erstmalig kommerziell verwendet und haben sich aktuell zu den weltweit wichtigsten industriell verwendeten Duroplasten entwickelt.^[30] Nach dem Stand der Technik werden UP-Harze in einer Schmelzkondensationsreaktion in einem Temperaturbereich von 150-220°C synthetisiert.^[31-33] Es werden ungesättigte Dicarbonsäuren mit Diolen beziehungsweise höherfunktionellen Alkoholen durch gemeinsames Erhitzen verestert, wodurch lineare oder schwach verzweigte Polyesterstrukturen resultieren. Nach dem Stand der Technik wird als aromatische Dicarbonsäure häufig Terephthalsäure und als

ungesättigte Dicarbonsäuren Malein- und Fumarsäure verwendet. Als Diolkomponenten kommen z.B. Ethylen- oder Propylenglykol in Frage. Die Synthese kann in Gegenwart eines Lösemittels, zum Beispiel Toluol, oder eines Inertgases erfolgen, wodurch das entstandene Wassers oder der niedermolekulare Alkohol entfernt wird.^[27, 34-39] Bei der Inertgas-Variante werden Umesterungskatalysatoren zugesetzt.^[36-39] Um eine vorzeitige Polymerisation der reaktiven Doppelbindung zu vermeiden, werden Radikalfänger, wie zum Beispiel Hydrochinone, als Inhibitoren verwendet. Im abschließenden Herstellungsschritt wird das noch heiße, viskose Polykondensationsprodukt mit einem Reaktivverdünner (meist Styrol) vermischt. Die Eigenschaften der UP-Harzprodukte, sowie deren Verarbeitungsmöglichkeiten, können durch die Wahl der Monomere, die Prozessparameter sowie durch Additive oder Füllstoffe angepasst werden. Durch die Verwendung von Comonomeren, wie zum Beispiel gesättigte Dicarbonsäuren oder langkettige Diole, kann die Doppelbindungsichte eingestellt werden. Diese dient der thermisch-mechanischen sowie der chemischen Stabilität der Produkte.^[7, 40, 41] Für die Weiterverarbeitung der flüssigen UP-Harze zum festen Duroplast, wird bei hoher Temperatur ein Peroxidhärter, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid (BPO) oder Methylethylketonperoxid (MEKP) zugegeben. In kalt- und schnellhärtenden Systemen werden zusätzlich Beschleuniger auf Basis von Aminen oder Cobalt eingesetzt.^[42-45]

Der MAK-Wert für Styrol wurde 1987 in Deutschland von 100 auf 20 ppm reduziert. Daher wurden in den letzten Jahren styrolreduzierte UP-Harzformulierungen auf Basis von Reaktivverdünnern mit niedrigem Dampfdruck entwickelt.^[46-49] Zur weiteren Verringerung der Emissionen, wurden UP-Harze konzipiert, für die kein Reaktivverdünner notwendig ist, was bedeutet, dass neue, sehr niedrigviskose Harzprodukte entwickelt werden mussten. Dies konnte durch Verringerung der Kettenlänge der verwendeten Polyester, durch Verwendung von monofunktionellen Endgruppen und oligomeren Reaktivverdünnern umgesetzt werden.^[50-52]

1.2.1 Styrol-Problematik

In kommerziell erhältlichen UP-Harzen werden, aufgrund der relativ hohen Viskosität des Grundharzes, große Mengen (30-60%) Reaktivverdünner, meist Styrol, zugegeben, wodurch die Viskosität der Formulierung stark verringert wird, um eine einfachere Verarbeitbarkeit des Produkts zu erzielen.^[53] Bei der Herstellung und Verarbeitung von UP-Harzen wird ein Teil des Reaktivverdünners frei und kann, insbesondere bei der Verarbeitung im Kleingewerbe-

und Hobbybereich, in die Umwelt gelangen. Aufgrund des hohen toxikologischen und ökologischen Schadpotentials ist Styrol stark umstritten.^[53, 54] Styrol ist ein ungesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff mit niedriger Viskosität und einem charakteristischen Geruch.^[53] Der Stoff ist gemäß GHS (Globally Harmonized System) mit GHS02 (Flamme), GHS07 (Ausrufungszeichen, Gefahr) und GHS08 (Korpus, Gesundheitsschädlich) eingestuft und gekennzeichnet.^[55] Styrol ist gesundheitsschädlich beim Einatmen und wirkt reizend auf der Haut und in den Augen. Es kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen und das Kind im Mutterleib schädigen, weiterhin weist es neurotoxisches Potential auf.^[55, 56] Die Frage bezüglich Kanzerogenität ist bislang umstritten. Arbeitsmedizinische Studien besagen, dass beim Menschen keine Hinweise auf eine erhöhte Gefahr von Krebserkrankungen besteht.^[53, 57] Jedoch gibt es eine Reihe von Studien die auf eine kanzerogene Wirkung von Styrol hindeuten. Allerdings werden diese Zusammenhänge aufgrund ungenauer Dosis-Wirkungs-Beziehungen in Abrede gestellt.^[56-65] Weiterhin wurde bei den experimentellen Forschungen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) gezeigt, dass der Metabolit des Styrols, das tumorauslösende Styroloxid, in den Lungen von Mäusen durch bestimmte Enzyme gebildet werden kann. Die entsprechenden Enzyme sind in der menschlichen Lunge ebenfalls vorhanden, jedoch ist unklar, ob diese in ausreichender Konzentration vorhanden sind.^[56, 65] Als alternative Reaktivverdünner werden zunehmend weniger flüchtige Verbindungen wie Vinyltoluol, Divinylbenzol oder Acrylsäurederivate eingesetzt. Der Ersatz von Styrol durch diese Verbindungen führt jedoch lediglich zu einer Verringerung an Emissionen beziehungsweise einen verminderten Austritt an flüchtigen Stoffen. Daher stellen diese Ersatzstoffe unter ökologischen Aspekten keine Alternativen dar. Diese Stoffe sollen aufgrund des hohen Schadpotentials durch unbedenkliche, biobasierte Reaktivverdünner ersetzt werden. Biobasierte alternative Reaktivverdünner, die toxikologisch unbedenklich sind und einen hohen Siedepunkt besitzen, könnten Dialkylitaconate sein. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit ist zu erwarten, dass sich diese sehr gut mit Polyestern auf Itaconsäurebasis mischen lassen. Dieses Thema wird in der Doktorarbeit näher untersucht und in Kapitel 4.2 beschrieben.

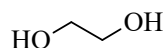
1.3 Nachwachsende Rohstoffe: Biobasierte Monomere und Polymere

„Nachwachsende Rohstoffe sind organische Stoffe aus der Land- und Forstwirtschaft, die energetisch oder stofflich genutzt werden.“^[66] Sie werden nicht in der Nahrungs- oder Futtermittelindustrie verwendet, sondern stofflich oder zur Erzeugung von Wärme, Strom und Kraftstoffen.^[66] Zukünftig werden nachwachsende Rohstoffe auch in der chemischen Industrie eine immer wichtigere Rolle spielen. Aufgrund der Verknappung und die damit einhergehende Verteuerung fossiler Rohstoffe, stellen die nachwachsenden Rohstoffe eine interessante Alternative dar.^[67] Durch die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen kann dem Klimawandel entgegen gewirkt werden, in dem bei der energetischen Nutzung weniger Treibhausgase in die Umwelt gelangen als es bei fossilen Rohstoffen der Fall ist. Weiterhin wird bei der stofflichen Nutzung Kohlendioxid fixiert. Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen sind oftmals weniger (öko-)toxisch und für ihre Herstellung ist ein geringerer Energieaufwand nötig.^[27, 68, 69] Nachwachsende Rohstoffe werden in den unterschiedlichsten Bereichen der Industrie und im privaten Umfeld verwendet. Bei der energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe kann die speicherbare Bioenergie, durch verschiedene Verfahren in Strom, Wärme und/oder Kraftstoffe umgewandelt werden. Bei der stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe gibt es ein großes Produktspektrum, wie zum Beispiel als Baustoffe, Papier und Pappe, Einweggeschirr, Werkstoffe, Klebstoffe, Schmierstoffe, Zwischen- und Endprodukte für die chemische Industrie bis hin zu Arzneimitteln, Kosmetika, Farbstoffen, Füllstoffen, Lacke, Textilien und vieles mehr.^[68, 70]

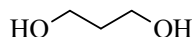
Für die Herstellung von Biokunststoffen können zahlreiche pflanzliche Rohstoffe verwendet werden. Zum einen können natürliche Polymere, wie Polysaccharide, Proteine, Lignin, Naturkautschuk oder Polyhydroxyalkanoate, verwendet werden. Natürliche Polymere, oder auch Biopolymere genannt, werden von Lebewesen hergestellt.^[2, 4, 27] Polysaccharide sind eine der wichtigsten Biopolymere, wie z.B. Stärke und Cellulose. Stärke besteht aus α -D-Glucose-Einheiten und fungiert als Reservestoff beziehungsweise als Energiespeicher in pflanzlichen Zellen. Am meisten enthalten ist Stärke in Reis, Kartoffeln, Getreide und Mais.^[2, 4, 27] Cellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer weltweit, welches als erneuerbares Polymer und als nachhaltige Kohlenstoffquelle dient.^[2] In der Cellulose, dem Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände, kommen β -Polysaccharide vor, welche als Gerüstsubstanz fungieren.^[4] Die Polysaccharide sind die wichtigste Rohstoffquelle für die Herstellung nachhaltiger Plattformchemikalien, wie zum Beispiel Itaconsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und viele mehr (vgl. Abbildung 3 und

Abbildung 4). Abbildung 3 zeigt ausgewählte Beispiele für Monomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe.^[2, 11]

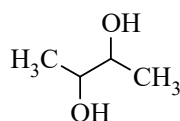
Diole



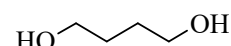
Ethylenglycol



1,3-Propandiol

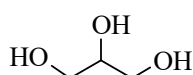


2,3-Butandiol



1,4-Butandiol

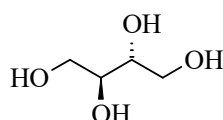
Polyole



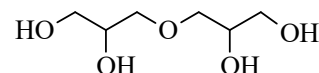
Glycerin



Pentaerythrit

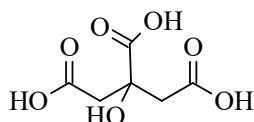


meso-Erythritol

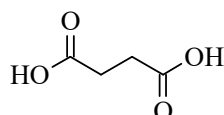


Diglycerol

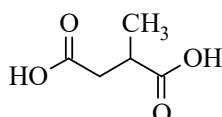
Di- und Tricarbonsäuren



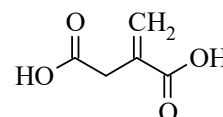
Citronensäure



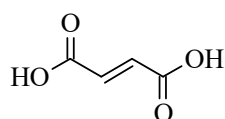
Bernsteinsäure



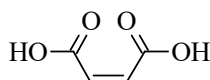
Methylbernsteinsäure



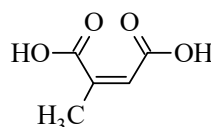
Itaconsäure



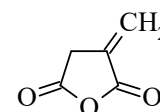
Fumarsäure



Maleinsäure

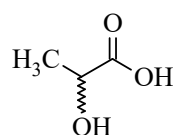


Citraconsäure

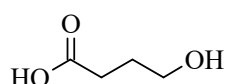


Itaconsäureanhydrid

Hydroxyalkansäuren

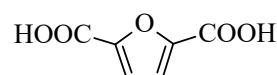


Milchsäure



Hydroxybutansäure

Furane



Furandicarbonsäure

Abbildung 3: Ausgewählte Monomere auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen.^[2, 71]

Aus den verschiedensten Plattformchemikalien können verschiedene Arten von Polymeren, beispielsweise Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, mit wichtigen Anwendungen insbesondere im biomedizinischen Bereich, aufgrund ihrer Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit, hergestellt werden.^[2, 11] Eine weitere Gruppe der natürlichen Polymere sind die Proteine, welche aus Aminosäuren aufgebaut und in allen Lebewesen (als Kollagen)

vorhanden sind. Sie dienen als Stofftransportsysteme, als Gerüstsubstanzen oder als Signalstoffe.^[4, 11]

Weiterhin können kleinere Moleküle, wie Mono- und Disaccharide, sowie Pflanzenöle beziehungsweise Fettsäuren, als Ausgangsbasis für die Synthese von Biokunststoffen verwendet werden (vgl. Abbildung 4).

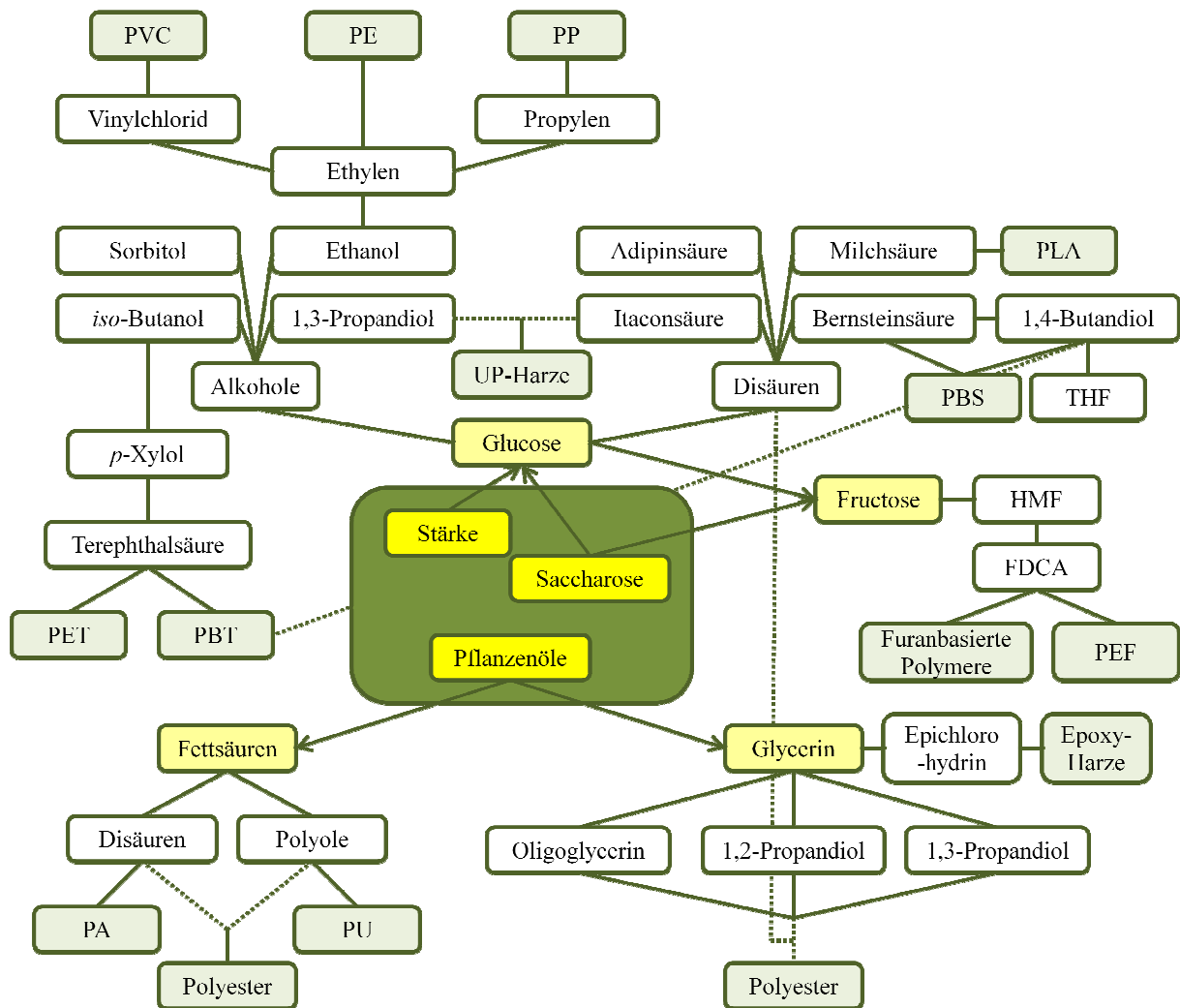


Abbildung 4: Übersicht: Von der Biomasse zum Biokunststoff.^[72]

Diese nachwachsenden Rohstoffe können unterschiedlich gewonnen, modifiziert und zu biobasierten Kunststoffen weiterverarbeitet werden.^[4, 11] Pflanzenöle sind überwiegend Ester, bestehend aus Glycerin und verschiedenen Fettsäuren. Sie finden Verwendung als Nahrungsmittel, in der Kosmetikindustrie, als Schmierstoff und sie sind Grundstoffe für die chemische Industrie. Weiterhin dienen sie auch als Rohstoffquelle zur Herstellung von Biokunststoffen (vgl. Abbildung 4). Das Glycerin selbst kann als Monomer für die

Polyestersynthese verwendet werden, oder es kann zu 1,3-Propandiol umgewandelt werden, welches ebenfalls ein geeignetes Monomer für Biokunststoffe ist.^[4, 11, 27] Da Glycerin ein wichtiges Nebenprodukt bei der Biodieselherstellung ist, wird eine zunehmende Verwendung von Biodiesel zu einer größeren Verfügbarkeit von Glycerin und niedrigeren Kosten führen, wodurch Glycerin selbst wiederum einen attraktiven Monomerbaustein darstellt.^[27, 73] Über die bereits genannten Substanzen hinaus, können noch eine Reihe weiterer Kohlenhydrate als Ausgangsbasis für Monomere und Dimere zur Produktion von biobasierten Kunststoffen dienen. Dies sind Monosaccharide (Zucker), wie Glukose und Fruktose oder Disaccharide, wie Saccharose (vgl. Abbildung 4), aus denen zum Beispiel das Monomer Itaconsäure gewonnen werden kann.^[4, 11] Weiterhin wird Itaconsäure aus Melasse, Stärke oder Xylose fermentativ mit dem Organismus *Aspergillus terreus* oder *Aspergillus itaconicus* hergestellt.^[74, 75] Itaconsäure hat in den letzten Jahren als Basischemikalie für die verschiedensten Anwendungen, wie zum Beispiel Waschmittel, Lacke und Copolymer, an Bedeutung gewonnen.^[19, 73] Der jährliche Itaconsäure-Markt beträgt etwa 80.000 Tonnen und Marktschätzungen sagen Absatzmengen von 410.000 Tonnen pro Jahr bis zum Jahr 2020 voraus.^[19] Dies verdeutlicht die zunehmende Bedeutung der Itaconsäure als ein wichtiger Monomerbaustein beziehungsweise als eine vielfältige Plattformchemikalie. Acrylsäure und Methacrylsäure sind klassische Monomere für Polyester für vielfältige industrielle Anwendungen. Sie sind Kunststoffe, die zum Beispiel in Lacken und als Dispergiermittel für Klebstoffe Verwendung finden. Itaconsäure kann einfach in Polymere eingebracht werden, weshalb es die petrobasierten Monomere Methacrylsäure sowie die Acrylsäure ersetzen könnte. Itaconsäure wird mit 1-5% als Comonomer in Harzen und auch bei der Herstellung von synthetischen Fasern, in Beschichtungen, Klebstoffen und Verdünnungsmittel sowie für Bindemittel bereits verwendet. Darüber hinaus eröffnen die hervorragenden Eigenschaften in der Polymerchemie, Pharmazie sowie der Landwirtschaft neue Anwendungspotentiale.^[7]

Kapitel 2

2 Aufgabenstellung

Schwerpunkt der Doktorarbeit ist es, ein neues biobasiertes Polyesterharz zu entwickeln, mit dem Ziel der Substitution von Monomeren aus fossilen Rohstoffen in herkömmlichen UP-Harzprodukten und deren Anwendungen. Hierfür soll zunächst die notwendige Analytik zur Untersuchung und Charakterisierung von kommerziellen UP-Harzen etabliert werden. Auf dieser Grundlage können Zielparameter identifizieren werden, damit eine Aussage über die Eignung des synthetisierten, biobasierten Produkts getroffen werden kann. Dafür sollen die analytischen Methoden bezüglich der Molmasse, der Säure- und Iod-Zahl (Doppelbindungskonzentration) sowie der rheologischen und mechanischen Eigenschaften zur Identifizierung der Produkteigenschaften etabliert werden. Es sollen insbesondere technisch relevante Kennwerte wie Molmasse, Viskosität, Gelzeit, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Biegefestigkeit und -modul sowie die Glasübergangstemperatur bestimmt werden. Anhand der ermittelten Daten und Kennwerte für kommerzielle UP-Harze können Zielparameter definiert werden, in dessen Bereich sich die synthetisierten Polymere befinden sollen. Anhand dieser Zielspezifikationen kann abgeschätzt werden, welches der synthetisierten UP-Harze ein geeignetes Produkt für UP-Harzanwendungen darstellt. Dieses soll abschließend optimiert und mit kommerziellen Harzen verglichen werden.

Der Schwerpunkt dieser Doktorarbeit ist die Synthese sowie die anwendungsspezifische Entwicklung und Optimierung eines neuen biobasierten UP-Harzes. Dafür sollen neue verzweigte Polymere synthetisiert und umfassende Struktur- und Materialcharakterisierungen durchgeführt werden. Für die Herstellung derartiger Polyester sollen die verwendeten Monomere und Syntheseverfahren so variiert werden, dass ein geeignetes Produkt resultiert. Anhand der Polyestersynthesen sind geeignete Reaktionsbedingungen zu identifizieren und der Einfluss der Struktur der eingesetzten Monomere auf die resultierenden Produkteigenschaften ist zu untersuchen. Hierzu wird die Polyolkomponente systematisch

variiert. Für das erfolgsversprechendste Produkt werden die Reaktionsbedingungen abschließend optimiert und ein Standard-Syntheseprotokoll wird erstellt. Weiterhin sollen für die synthetisierten Produkte rheologische Struktur-Wirkungsbeziehungen formuliert werden. Nach umfangreicher Analytik des optimierten Produkts, ist als wichtigste Struktur-Wirkungsbeziehung die Arrhenius-Beziehung zur Bestimmung der Fließaktivierungsenergie (E_A) zu nennen. Hiermit wird ermittelt, wie sich die Viskosität mit zunehmender Temperatur verändert. Sekundär liefert diese Beziehung ein Indiz dafür, ob das Produkt linear oder verzweigt ist. Weiterführend soll die Verwendung eines Reaktivverdünners in Kombination mit dem synthetisierten UP-Harz bezüglich der Viskosität analysiert werden. Aus diesen Zusammenhängen lassen sich die optimale Verarbeitungstemperatur sowie der Anwendungsbereich, beziehungsweise die Applikationsmöglichkeiten, ermitteln. Als weiteres Merkmal ist der Gelpunkt bezüglich des Umsatzes, beziehungsweise der Reaktionszeit, zu nennen. Dies ist von großem Interesse, um Voraussagen treffen zu können, wann eine Reaktion abgebrochen werden muss, damit unvergelte Produkte entstehen, die den Anforderungen entsprechen. Hierfür spielt die Gel-Theorie nach Flory eine wichtige Rolle.

Aufgrund der kontroversen Diskussion bezüglich des Styrols als Reaktivverdünner, ist ein weiterer Schwerpunkt der Doktorarbeit die Synthese eines biobasierten Reaktivverdünners. Aus biobasierten Monomeren und Verfahren sollen niedrigviskose UP-Harze mit geringer Kettenlänge auf Basis von Itaconsäure hergestellt werden, die als alternative Reaktivverdünner Anwendung finden können. Als Alkoholkomponenten werden Alkohole wie Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol und Butanol für die Kondensationsreaktion verwendet. Nach der Synthese eines biobasierten Reaktivverdünners, soll mittels GC-Analytik der Restmonomergehalt an Itaconsäure untersucht werden. Weiterhin soll geprüft werden, ob dieser Reaktivverdünner als Alternative zu ökologisch und toxikologisch problematischen Reaktivverdünnern, wie Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol oder Acrylsäurederivate, in Betracht kommt. Hierfür soll ein geeigneter Reaktivverdünner in variierenden Anteilen in das erfolgsversprechendste UP-Harzprodukt untergemischt und anschließend analysiert und ausgehärtet werden, um die Eigenschaften des flüssigen Formulierungsprodukts sowie die mechanischen Eigenschaften zu ermitteln.

Die resultierenden rheologischen, mechanischen sowie thermischen Daten und Kennwerte des optimierten Produkts werden abschließend zur Beschreibung des Materialverhaltens und zur Abschätzung des Anwendungspotentiales herangezogen. Anhand dessen kann abgeschätzt werden, ob sich das optimierte, biobasierte UP-Harz als konkurrenzfähiges Produkt im Vergleich zu Produkten auf fossiler Rohstoffbasis eignet.

Kapitel 3

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Bisherige Arbeiten zu UP-Harzen auf Itaconsäure- bzw. Glycerinbasis

Aufgrund der aktuellen Situation (s. Kapitel 1.1) wird viel im Bereich der biobasierten Polymere geforscht. Biologisch abbaubare Polyester wie Polylactid (PLA), Poly(butylensuccinat) (PBS), Poly(butylendipat/terephthalat), Poly(ethylterephthalat/succinat) und Poly(ϵ -caprolacton) wurden seit den 1970er Jahren, zur Reduzierung der Umweltbelastung durch Plastikmüll, umfangreich untersucht. Vor kurzem haben biobasierte Polymere aus nachwachsenden Land- und Biomasse-Rohstoffen als nachhaltige und ökoeffiziente Produkte viel Aufmerksamkeit bekommen, um die Produkte auf Erdölbasis zu ersetzen.^[76] Ziel ist es Polymere herzustellen, die zunächst teilweise aus biobasierten Monomeren zusammengesetzt sind und weiterführend vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe aufgebaut sind. In diesem Zusammenhang hat das U. S. Department of Energy im Jahr 2004 eine Liste der wichtigsten Chemikalien aus Biomasse, darunter Itaconsäure und Glycerin, veröffentlicht.^[73, 77]

Polyester mit Itaconsäure

Dai und Mitarbeiter haben **2015** wässrige, UV-härtbare Beschichtungen aus Itaconsäure mit 1,4-Butandiol und einem variierenden Anteil an Glycerin (2,5%, 5%, 7,5% und 10%) hergestellt. Mit zunehmendem Anteil an Glycerin konnte die Härte, aufgrund der höheren Vernetzungsdichte sowie der intermolekularen Wechselwirkungen, erhöht werden. Weitere Versuche beinhalteten die Copolymerisierung mit acryliertem und epoxidiertem Sojabohnenöl. Das modifizierte System zeigt gute Beschichtungseigenschaften, wie Härte, Flexibilität, Adhäsion und Lösemittelresistenz.^[77-79] Sakthivel und Mitarbeiter entwickelten pH-sensitive itaconsäurebasierte, polymere Hydrogele für Anwendungen zur Farbstoffentfernung. Hierfür wurde zunächst in einer Polykondensationsreaktion Itaconsäure mit

Ethylenglykol zu einem Präpolymer umgesetzt, welches anschließend mit Acrylsäure in einer radikalischen Polymerisation co-polymerisiert wurde. Mit zunehmendem pH-Wert konnte mehr Methylenblau aufgenommen werden.^[80] Fonseca und Mitarbeiter haben verschiedene Polyester auf Basis von Itaconsäure, Fumarsäure und Sebazinsäure mit den Alkoholkomponenten 1,3-Propandiol, Isosorbid, Propylenglykol und Diethylenglykol in unterschiedlichen Kombinationen hergestellt. Um die ungesättigten Polyesterharze zu erhalten, wurde die Vernetzungsreaktion mit 2-Hydroxyethylmethacrylat durchgeführt. Sowohl die ungesättigten Polyester, als auch deren Harze zeigten geeignete Eigenschaften, weshalb diese in Hinblick auf neue Anwendungen, wie zum Beispiel für den biomedizinischen Bereich, optimiert werden sollen.^[81] Shivarkar und Mitarbeiter haben ebenfalls verschiedene Polyester auf Basis von Itaconsäure und Adipinsäure mit den Alkoholkomponenten Diethylenglykol, Neopentylglykol und Trimethylolpropan in unterschiedlichen Kombinationen synthetisiert. Diese ungesättigten Polyester-Intermediate wurden mit Acryl-Monomeren, wie Methylmethacrylat und Butylacrylat, in verschiedenen Konzentrationen co-polymerisiert, was zu einer Reihe von teilweise biobasierten acrylmodifizierten Polyestern führt. Diese acrylmodifizierten Polyester-Beschichtungen zeigten sehr gute mechanische Eigenschaften, wie Härte, Haftung, Flexibilität und Schlagfestigkeit sowie Witterungsbeständigkeit. Solche acrylmodifizierten Polyester könnten Anwendungen für industrielle Einbrennlacke finden.^[82] Winkler und Mitarbeiter sowie Chanda und Mitarbeiter beschreiben Poly(alkylenitaconate), die nicht vernetzt wurden, sondern über die Doppelbindung via Michael Addition mit unterschiedlichen organischen Thiolen modifiziert wurden, um als funktionalisierte Polymere zu dienen.^[83, 84]

Jiang und Mitarbeiter beschreiben **2014** die enzymatisch-katalysierte Synthese von Co-Polyestern aus Itaconsäure und Bernsteinsäure mit 1,4-Butandiol in einer Schmelzpolymerisation und auch in einer azeotropen Polymerisation mit Cyclohexan und Toluol, bei der die höheren Molmassen erreicht wurden.^[85]

Goerz und Ritter haben **2013** Polyester auf Basis von Isosorbid mit variierenden Anteilen an Itaconsäure und Bernsteinsäure synthetisiert, die einen Shape-Memory-Effekt (SMP) besitzen. DMI wurde als Reaktivverdünner zugesetzt.^[86] Guo und Mitarbeiter synthetisierten bereits **2011** SMP-Polymere auf Basis von Itaconsäure mit Sebacinsäure als Co-Monomer und 1,3-Propandiol. Diethylenglykol wurde verwendet, um die Flexibilität des Polyesters anzupassen. Diese biobasierten SMPs wären für die Herstellung von biomedizinischen Vorrichtungen geeignet.^[87]

Wei und Mitarbeiter haben **2012** ein biobasiertes engineering Elastomer mit hoher Elastizität synthetisiert. Dieses Produkt wurde aus Sebacinsäure, Itaconsäure und Bernsteinsäure mit 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol hergestellt. Silica-Nanopartikel wurden in die Matrix eingebracht, um eine deutliche Stärkung und verbesserte Umweltstabilität zu erreichen.^[88] Szkudlarek und Mitarbeitern veröffentlichten mehrere Patente über ungesättigte Polyesterharze auf Basis von Itaconsäure und anderen Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, in Kombination mit verschiedenen Alkoholkomponenten, wie zum Beispiel 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol. Die ausgehärteten UP-Harze könnten Anwendung für Kfz-Teile, als Bodenbelag, für Boote, im Bausektor, für Rohre, Behälter oder Pulverbeschichtungen finden.^[89-96]

Barrett und Mitarbeiter haben **2010** UV-härtbare UP-Harze auf Basis von Itaconsäure beziehungsweise Dimethylitaconat und Adipinsäure oder Bernsteinsäure als Comonomere mit Trimethylolpropan, Sorbitol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Polyethylenglycol (PEG) oder 3-Methyl-1,5-pentandiol hergestellt. Die Syntheseprodukte waren je nach verwendetem Alkohol linear oder verzweigt sowie teilweise oder vollständig biobasiert. Diese Poly(polyolitaconate) könnten Verwendung in biomedizinischen und biotechnologischen Bereichen finden.^[97]

Sakuma und Mitarbeiter haben **2008** bioabbaubare UP-Harze aus 1,4-Butandiol, Itaconsäure und Bernsteinsäure in Kombination mit methacrylierten Silsesquioxanen hergestellt und die Eigenschaften dieser Hybridverbindung untersucht.^[76]

Insgesamt lässt sich der Trend ableiten, dass zu Beginn Itaconsäure lediglich als Co-Monomer verwendet wurde in Kombination mit etablierten Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure oder Maleinsäure, sowie mit erdölbasierten Alkoholkomponenten. Somit waren die resultierenden UP-Harze zunächst teilweise biobasiert. Aktuell steigt das Bestreben itaconsäurebasierte Produkte herzustellen, die nahezu vollständig biobasiert sind.

Polyester mit Glycerin

Bereits seit einigen Jahren wurden die Synthesen von Glycerin mit diversen gesättigten Dicarbonsäuren in unterschiedlichen Kombinationen, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Laurinsäure, Stearinsäure, Glutarsäure, Dodecandisäure, Citronensäure, bis-MPA und verschiedenen stickstoffhaltigen Dicarbonsäuren, analysiert. Teilweise wird hier Glycerin als Co-Monomer bezüglich der Alkoholkomponente (z. B. 1,4-Butandiol, Pentaerythrit, Poly(ethylenglykol)) verwendet und teilweise nur in sehr geringen Mengen als Kernmolekül oder Verzweigungseinheit.^[98-109] Für den Bereich der ungesättigten Polyester

auf Basis von Glycerin haben Zaho und Mitarbeiter **2008** Glycerin mit Maleinsäureanhydrid zu wasserlöslichen, hyperverzweigten Polyestern umgesetzt. Pentaerythrit diente als Kernmolekül. Dieses Produkt könnte Verwendung als Vernetzungsmittel für Acrylester-Latex finden. Die Wasseraufnahme der Acrylester Latexfilme verringert sich und die mechanischen Eigenschaften des Latexfilms erhöhen sich durch die chemische Vernetzung.^[110] Yang und Mitarbeiter haben **2011** Glycerin mit Diölsäure durch enzymatische und chemische Katalyse zum ungesättigten Polyester umgesetzt und die beiden Reaktionswege miteinander verglichen.^[111] Dai und Mitarbeiter haben **2015** wässrige, UV-härtbare Beschichtungen aus Itaconsäure mit 1,4-Butandiol und variierenden Anteilen an Glycerin hergestellt (s. o.).^[77-79] Farmer und Mitarbeiter haben ungesättigte Polyesterharze aus verschiedenen biobasierten Plattformmolekülen synthetisiert. Die UP-Harze wurden aus den Diestern von Itaconsäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure mit verschiedenen Diolen und Polyolen, wie 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin und Sorbitol, in unterschiedlichen Kombinationen hergestellt und analysiert.^[112] Echeverri und Mitarbeiter haben Glycerin mit Sojabohnenöl beziehungsweise Rizinusöl und jeweils mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Diese ungesättigten Polyester wurden mit 10-50 Gew.% Styrol co-polymerisiert und ausgehärtet, wodurch starre Materialien erhalten wurden. Die flüssigen Reaktionsprodukte und ausgehärteten Harze wurden intensiv analysiert.^[113]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Bereich der biobasierten UP-Harze mit Itaconsäure umfassend geforscht wird, was jedoch bisher lediglich als Grundlagenforschung zu betrachten ist, da bis lang keine Produkte am Markt etabliert worden sind. Die Verwendung von Glycerin in Kombination mit gesättigten Dicarbonsäuren wurde bereits ausführlich untersucht. Bei der Verwendung von Glycerin für die UP-Harzsynthese, insbesondere mit Itaconsäure, ist aktuell vergleichsweise wenig geforscht worden. Daher ist ein weiterführender Forschungsbedarf erforderlich.

3.2 Reaktionsmechanismen

3.2.1 Polykondensation

Bei der Polykondensationsreaktion reagieren Monomere zu Polymere. Damit Monomere diese Reaktion durchlaufen, müssen mindestens zweifunktionelle Gruppen enthalten sein, die besonders reaktionsfähig sind (zum Beispiel $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$). Hierfür reagieren Diole bzw. mehrwertige Alkohole mit Dicarbonsäuren zum Polyester (Abbildung 5). Polykondensationsreaktionen verlaufen stufenweise (Stufenwachstumsreaktion), über stabile reaktionsfähige Zwischenprodukte (Oligomere). Die Oligomere reagieren untereinander und bilden schließlich ein Makromolekül.^[114, 115]

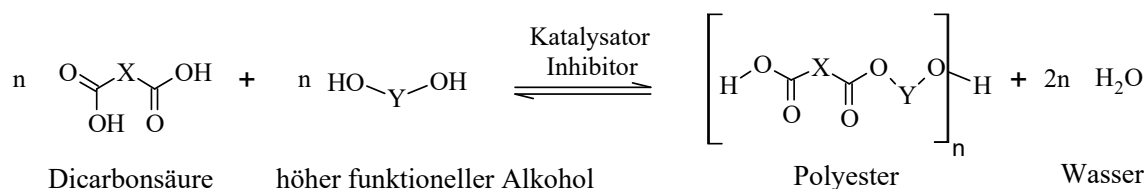


Abbildung 5: Polykondensationsreaktion.

Bei der Polykondensation wird ein Nebenprodukt frei. Dieses Nebenprodukt (z. B. Wasser, Ammoniak, niedrige Alkohole) muss kontinuierlich abgeführt werden, sonst stoppt die Polykondensation aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts bei zu niedrigem Polymerisationsgrad. Das Nebenprodukt kann durch Destillation bei vermindertem Druck oder mittels Inertgasgegenstrom aus dem Gleichgewicht entfernt werden.^[114-116] Bei der Veresterung mit Dicarbonsäuren verläuft der Mechanismus zunächst säurekatalysiert ab (Fischer-Veresterung). Im ersten Schritt wird das Carbonylsauerstoffatom protoniert und es resultiert ein mesomeriestabilisiertes Kation (Abbildung 6):^[117, 118]

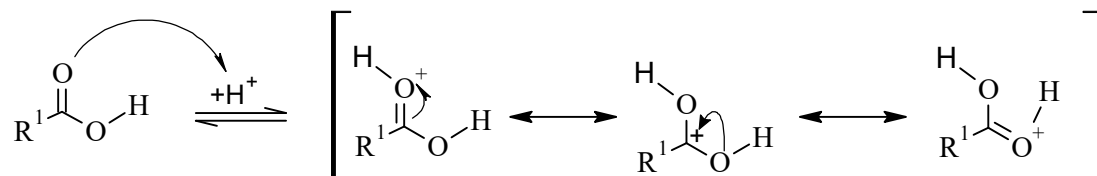


Abbildung 6: Polykondensation: 1. Schritt.

Das freie Elektronenpaar der Hydroxylgruppe des verwendeten Alkohols greift das Kation nucleophil an. Es folgt eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und Umlagerung des Wasserstoffs, wodurch ein Oxoniumion resultiert (Abbildung 7):^[117, 118]

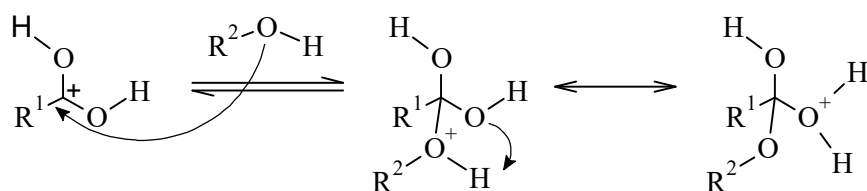


Abbildung 7: Polykondensation: 2. Schritt.

Danach folgt eine Elektronenumlagerung, wodurch zunächst Wasser abgespalten wird. Durch eine weitere Elektronenumlagerung wird das Proton zurückgewonnen und es entsteht der Ester (Abbildung 8).^[117]

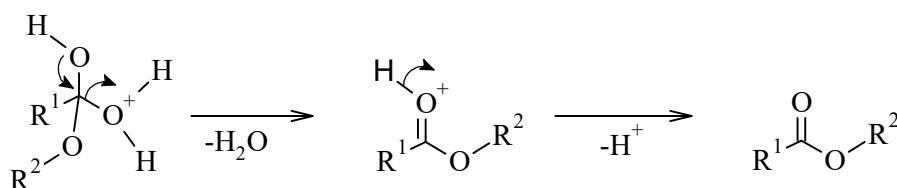


Abbildung 8: Polykondensation: 3. Schritt.

Dieser Mechanismus kann aufgrund der eigenkatalytischen Wirkung der Dicarbonsäure oder durch das Hinzufügen einer geringen Menge an Schwefelsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure ablaufen.^[114, 115, 117] Mit zunehmender Reaktionszeit sinkt die Säurekonzentration, wodurch die eigenkatalytische Wirkung nachlässt. Zu diesem Zeitpunkt wird ein geeigneter Katalysator (z. B. Dibutylzinnoxid, Zinkoxalathydrat, Tetrabutyltitanat) hinzugefügt und die Veresterung verläuft metallkatalysiert.^[119] Die Veresterungsgeschwindigkeit ist umso höher, je stärker der Carbonylkohlenstoff positiv geladen ist. Sterische Hinderungen haben auf die Veresterung einen großen Einfluss. Die Veresterungsgeschwindigkeit sinkt mit zunehmender Raumfüllung des mit der Carboxylgruppe verbundenen Alkylrest sowie mit zunehmender Raumfüllung des zu veresternden Alkohols. Aufgrund dessen lassen sich in α -Position aliphatisch verzweigte Carbonsäuren schwerer verestern, wie es bei der Itaconsäure der Fall ist. Weiterhin reagieren Hydroxylgruppen vom primären zum tertiären Alkohol langsamer. Im Glycerin ist die mittlere Hydroxylfunktion eine sekundäre Alkoholfunktion, welche sich nur schwer verestern lässt.^[114]

3.2.2 Hyperverzweigte Polymere

Flory führte bereits im Jahre 1952 als erster das Konzept der hyperverzweigten Polymere, zunächst auf theoretischer Ebene, ein.^[118, 120, 121] Kim und Webster^[122] sowie Fréchet und Mitarbeiter^[123] veröffentlichten in den 1990er Jahren die ersten Arbeiten bezüglich der „One-

Pot-Synthesen“ von hypervverzweigten Polymeren.^[118, 124] Dendrimere bestehen aus AB_x ($x \geq 2$) Monomeren, die in Schichten, um einen zentralen Kern verknüpft sind. Hypervverzweigte Polymere werden ebenfalls aus AB_x -Monomeren aufgebaut, jedoch ohne Kernmolekül. Sie ähneln den Dendrimern in ihren Eigenschaften mit dem Unterschied, dass der Verzweigungsgrad für ein Dendrimer gleich eins ist, während der Verzweigungsgrad für ein hypervverzweigtes Polymer kleiner als eins ist.^[118, 120, 121] Dendrimere sind oft langwierig und kostspielig in der Synthese, während hypervverzweigte Polymere, in großem Maßstab, leichter und günstiger zu produzieren sind. Daher sind hypervverzweigte Polymere für materialaufwändige Anwendungen wie zum Beispiel für Beschichtungen und als Klebstoffe interessanter.^[118, 120, 121, 124]

Aufgrund ihrer amorphen Natur und besonderen Struktur zeigen verzweigte Polyester im Vergleich zu linearen Polyestern höhere Reaktivitäten. Sie werden nach der A_2+B_x -Strategie ($x = 3; 4$) durch einen Polykondensationsprozess synthetisiert. Die Verzweigungen resultieren aufgrund der verwendeten höherfunktionellen Alkohole mit 3 bzw. 4 reaktiven Hydroxylfunktionalitäten, welche im Molekül enthalten sind. Diese gehen jeweils mit dem A_2 -Monomer Reaktionen ein, wodurch sich die Verzweigungen aufbauen. Es resultieren demnach verzweigte Polymere mit einer statistisch verzweigten Struktur. Das A_2 -Monomer reagiert mit einem tri- (B_3) oder einem tetra- (B_4) funktionellem B_x -Monomer zum Polyester. Hypervverzweigte Polymere besitzen aufgrund ihrer stark verzweigten Struktur und der großen Anzahl an funktionellen Gruppen einzigartige Eigenschaften, weshalb sie in einer Vielzahl von Anwendungen interessant sind.^[121, 124] Potentielle Anwendungsfelder für hypervverzweigte Polymere sind in der folgenden Abbildung dargestellt.^[124]

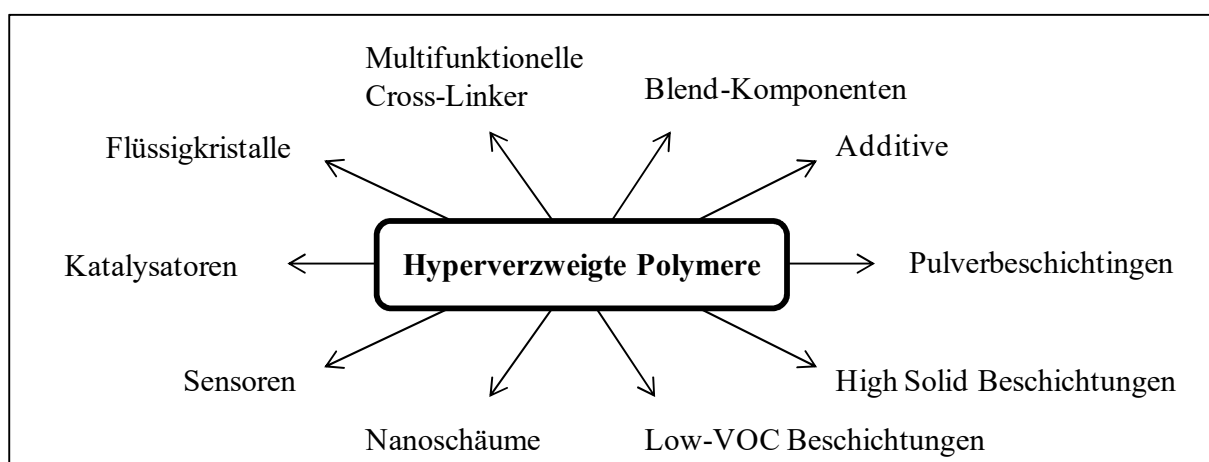


Abbildung 9: Anwendungsbereiche für hypervverzweigte Polymere.^[124]

Hypervverzweigte Polyester entstehen ebenfalls bei der schrittweisen Verknüpfung von Monomeren des Typs AB_2 . Hier stehen A und B für funktionelle Gruppen eines Monomers

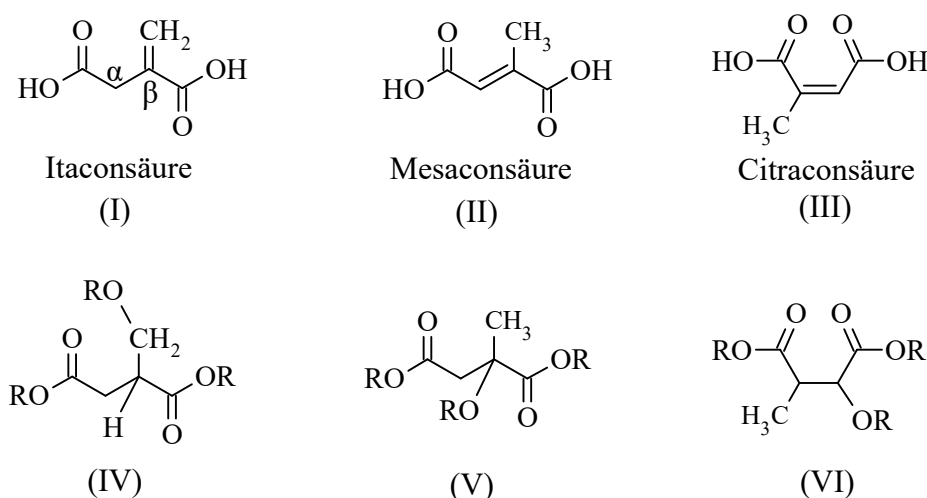
und der Index für deren Anzahl im Molekül.^[120, 124] Mit jedem Verknüpfungsschritt wächst dabei die Zahl der Monomerendgruppen exponentiell an und es resultieren Makromoleküle mit baumartigen Strukturen.^[121, 124, 125]

Die Firma Perstorp AB synthetisiert hypervverzweigte Polyester des Typs AB₂. Sie vertreibt Produkte auf Basis von 2,2-Dimethylolpropionsäure (2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid, *bis*-MPA) unter dem Handelsnamen Boltorn®.^[126, 127] Anwendung finden diese zum Beispiel als Rheologieadditive, Thermosets oder Pulverbeschichtungen.^[128, 129] Hult und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von hypervverzweigten Polyestern aus *bis*-MPA^[120] und verschiedenen Kernmolekülen wie Trimethylolpropan (TMP)^[118, 121, 130], Di-Trimethylolpropan (Di-TMP)^[118, 121], Pentaerythrit^[118, 121, 131] und ethoxyliertes Pentaerythrit^[118, 121, 132, 134], die Anwendungen für Beschichtungen^[118, 120, 129], Verkapselung von Komponenten in Arzneimittelabgabesystemen oder im Lebensmittelbereich Verwendung finden können.^[133] Zur Strukturbestimmung kann die Fließaktivierungsenergie nach Arrhenius (s. Kapitel 3.5) herangezogen werden. Lineare Polymere besitzen Fließaktivierungsenergien bis ungefähr 60 kJ/mol, wohingegen die hypervverzweigten Boltornstrukturen Fließaktivierungsenergien zwischen 90 und 140 kJ/mol aufweisen.

3.2.3 A₂+B₃-Strategie

Aufgrund der geringen Verfügbarkeit von AB₂-Monomeren, wurden Polykondensationsreaktionen von A₂- und B₃-Monomeren untersucht. Der Erfolg dieser Vorgehensweise ist von vielen Faktoren abhängig, einschließlich des Verhältnisses von Funktionalitäten, dem Lösungsmittel und Reinheit der verwendeten Substanzen sowie der Reaktionszeit und der Temperatur.^[124] Die Polykondensation von multifunktionellen AB_x-Monomeren und eine Kombination aus A₂- und B₃-Monomeren basiert auf einem Stufenwachstumsmechanismus.^[121] Die Synthese von verzweigten Polymeren gelingt durch eine „One-Pott“-Polykondensation. Bekannt ist dieser Syntheseweg unter dem Namen A₂+B_x-Strategie ($x \geq 3$).^[124, 133, 134] Hierbei entsteht zunächst aus einem di- (A₂) und einem trifunktionellen (B₃) Monomer zunächst ein pseudo-AB₂-Molekül, welches weiterführend zu einem hochverzweigten Polyester reagieren kann. Hieraus resultieren hochverzweigte Polymere mit einer statistisch verzweigten Struktur, welche eine hohe Uneinheitlichkeit bezüglich der Struktur und der Molmassenverteilung aufweisen. Die A₂+B₃-Strategie hat gegenüber der AB₂-Polymerisation folgende Vorteile: die Monomere sind kommerziell verfügbar und leicht zu beschaffen, der Up-Scale ist einfacher durchzuführen und die Polymerstruktur sowie die

Produkteigenschaften können aufgrund der großen Anzahl an potentiellen Monomerbausteinen maßgeschneidert werden. Dennoch ist die Synthese nicht einfach, da das A_2+B_3 -System zur Gelierung neigt, wie Flory in den 1950iger Jahren bereits untersuchte (siehe Kapitel 3.3).^[135] Als A_2 -Monomer wurde Itaconsäure verwendet. Die Verwendung von Itaconsäure (I) zur Herstellung ungesättigter Polyesterharze auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist durchaus sehr geeignet. In diesem Abschnitt wird die Reaktivität der beiden Carboxylfunktionen, die Bildung von Addukten sowie von Isomeren betrachtet. Bei der Verwendung von Itaconsäure ist mit einer Umlagerung in die Isomere Citracon- (II) und Mesaconsäurekonfigurationen (III) zu rechnen (Abbildung 10). Weiterhin können sich daraus verschiedene Addukte (IV)-(VI) durch Addition von Alkoholen beziehungsweise Wasser an die Doppelbindungen der Isomeren bilden (Abbildung 10). Der Gehalt an Addukt nimmt entsprechend einer längeren Reaktionszeit zu. Wenn zum Beispiel 1 Mol Itaconsäure mit 1 Mol 1,2-Propandiol bei 190°C in einer Schmelzkondensation reagiert, entstehen nach einer Reaktionszeit von 7,5 Stunden 27-mol% Addukt und nach 19 Stunden bilden sich 37-mol% Addukt.^[136]



R = H oder Alkylrest vom verwendeten Alkohol^[136]

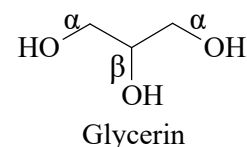
Abbildung 10: Itaconsäure, Isomere und Addukte^[136]

Die Säuren können als Methylenbernsteinsäure (I), Methylmaleinsäure (II) und Methylfumarsäure (III) aufgefasst werden. Die Säurefunktion am α -Kohlenstoffatom der Itaconsäure ist reaktionsfähiger und verestert somit zuerst. Die Säurefunktion am β -Kohlenstoffatom wird durch die Methylenfunktion abgeschirmt und ist somit etwas weniger reaktionsfähig. Daher ist Itaconsäure genaugenommen als AA' -Monomer aufzufassen. Weiterhin nimmt die Härtingsreaktivität ungesättigter Polyesterharze bei der Verwendung

folgender ungesättigter Dicarbonsäuren in der Reihenfolge Fumar- über Malein-, Mesacon-, Itacon- zu Citraconsäure ab. Damit einher geht der Härtungsumsatz zurück, wodurch Duomere resultieren, die schlechtere mechanische Festigkeitswerte aufweisen. Diese unterschiedlichen Eigenschaften sind auf Unterschiede im Aufbau des ungesättigten Polyesters zurückzuführen.^[136] Anhand der Prüfung des mechanisch-thermischen Verhaltens der Produkte, mit zunehmendem Itaconsäuregehalt der Harze, resultiert eine Abnahme der mittleren Erweichungstemperatur und eine Verringerung des Schubmodulniveaus im gummielastischen Bereich. Grund dafür ist die steigende Adduktbildung, was zu einer geringeren Konzentration an Polyesterdoppelbindungen und damit zu einer geringeren Vernetzungsdichte führt. Weiterhin kann die unterschiedliche Copolymerisationsneigung der verschiedenen Isomeren einen schlechteren Umsatz der Doppelbindungen bei der Härtung zur Folge haben.^[136] Da die Adduktbildung mit der Reaktionszeit und durch das Vorhandensein von Wasser steigt, muss die Reaktionsführung dahingehend optimiert werden, dass kurze Reaktionszeiten für die Polyestersynthese ausreichen und dass das Kondensationswasser kontinuierlich entfernt wird.

Als B₃-Monomere fanden Glycerin sowie andere biotechnologisch herstellbaren Polyole, wie Diglycerin oder Pentaerythrit (B₄-Monomere), Anwendung. Diese Monomereinheiten werden mittels thermischer Polykondensation zu hochverzweigten, ungesättigten Polyestern verknüpft. Die Verzweigungen resultieren daraus, dass bei den verwendeten höherfunktionellen Alkoholen 3 beziehungsweise 4 reaktive OH-Gruppen enthalten sind, die jeweils mit der Itaconsäure Reaktionen eingehen, wodurch sich die Verzweigungen aufbauen.

Die Verwendung von Glycerin zur Herstellung ungesättigter Polyesterharze auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist ebenfalls sehr geeignet. Glycerin ist eine natürliche Substanz, die synthetisch oder durch mikrobielle Fermentation hergestellt werden kann. Dieser



biobasierte Rohstoff ist ein Nebenprodukt der Fett-Chemie und der Biodiesel-Industrie. Im aktuellen Kontext der nachhaltigen Entwicklung, ist Glycerin ein interessanter Monomerbaustein, da es preiswert und reichlich vorhanden ist.^[137-139] Die sekundäre (oder β-) Hydroxylgruppe des Glycerins ist etwas weniger reaktiv als die beiden primären (oder α-) Hydroxylgruppen. Daher ist das Glycerin genau genommen als B'B₂-Monomer aufzufassen.^[137, 140-142] Die Umsetzung zweier Monomere mit jeweils unterschiedlich reaktiven funktionellen Gruppen ist nicht trivial, da es nach den theoretischen Betrachtungen von Flory zu einem vergelten Produkt mit unbrauchbaren Eigenschaften führt.^[135, 140, 143-145] Bei der Reaktion zwischen Itaconsäure und Glycerin besteht die Schwierigkeit darin, dass die

Säurefunktionen der Itaconsäure sowie die Alkoholfunktionen des Glycerins unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen^[136, 137, 141, 142], wodurch uneinheitliche Strukturen entstehen oder es sogar zur Gelierung kommt. Einer Gelierung könnte entgegengewirkt werden, wenn entweder die Reaktionszeit so gering wie nötig gehalten wird oder die Reaktion in einem Lösemittel oder bei einer niedrigeren Temperatur stattfindet.^[34, 35, 139]

3.2.4 Nebenreaktionen

Ordelt Reaktion

Bei der Polykondensation zwischen α - β -ungesättigten Carbonsäuren mit Alkoholen kann es über eine elektrophile Addition des Alkohols zu einer Anlagerung an die Doppelbindung der ungesättigten Dicarbonsäure kommen.^[109, 146-149] Die Anlagerung des Alkohols hängt von der Reaktionstemperatur, der Hydroxylgruppen-Konzentration und der Stärke der im Reaktionssystem anwesenden Säuren ab.^[146-149] In der folgenden Abbildung ist die Ordelt-Reaktion zwischen Itaconsäure als α - β -ungesättigte Carbonsäure und Glycerin als Alkohol dargestellt. Es resultieren zwei α -Additionsprodukte und ein β -Additionsprodukt.^[109]

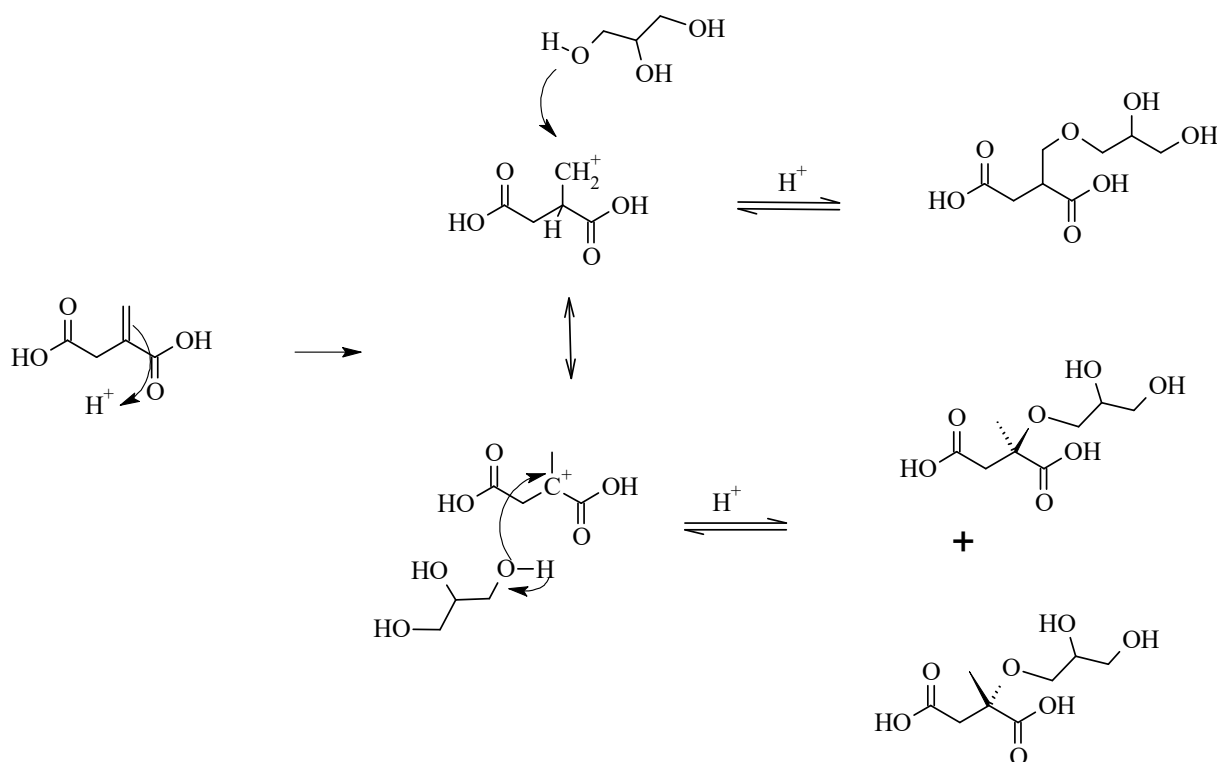


Abbildung 11: Ordelt-Reaktion zwischen Itaconsäure und Glycerin.

Diese Reaktion macht sich zum einen durch Gelbildung und zum anderen durch Unterschiede zwischen berechneter und experimentell bestimmter Molmasse bemerkbar.^[146-149]

In einem weiteren Reaktionsschritt kann eine säurekatalysierte Lactonisierung eintreten (Abbildung 12).

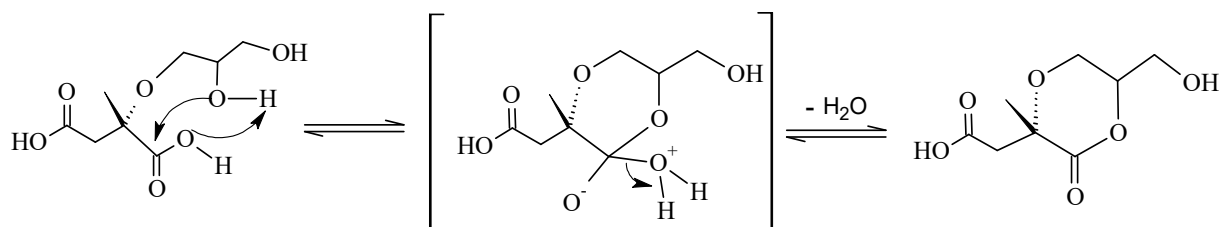


Abbildung 12: Lactonisierung.

Cyclisierungsreaktionen

Cyclisierungsreaktionen wurden intensiv an hyperververzweigten Polyestern aus bis-(MPA) untersucht. Dabei können cyclische Strukturen durch die intramolekulare Veresterung der Carboxylgruppe mit einer Hydroxylgruppe im gleichen Molekül oder durch intramolekulare Veretherung zwischen zwei Hydroxylgruppen gebildet werden.^[121]

intermolekulare Veretherung

Eine Veretherungsreaktion kann auch intermolekular stattfinden, welche begünstigt wird durch hohe Reaktionstemperaturen, durch einen hohen Carboxylgruppen-Umsatz und lange Reaktionszeiten. Möglich ist, dass der Gelpunkt schnell erreicht werden könnte.^[121]

Reaktion von Glycerin zu Acrolein

In Gegenwart von Säuren kann Wasser aus Alkoholen abgespalten werden. Die Leichtigkeit der Wasser-Eliminierung steigt von primärer zu tertiärer Alkoholfunktion an und verläuft nach dem E1-Mechanismus. E1-Eliminierungsreaktionen verlaufen über Carbenium-Ion-Zwischenstufen. Eine hohe Eliminierungsrate wird durch hohe Temperaturen (180-200°C) sowie eine hohe Konzentration an Säure begünstigt. Ebenfalls begünstigen katalytische Mengen *p*-Toluolsulfonsäure die Wasser-Eliminierung. Durch Hitzeeinwirkung oder säurekatalysiert spaltet zunächst an der sekundären Hydroxylfunktion Wasser ab und es bildet sich ein Enol. Es folgt eine Keto-Enol-Tautomerie und anschließend spaltet sich ein zweites Wassermolekül ab. Als Produkt entsteht das Acrolein.^[114, 117, 150]

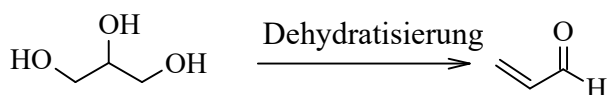


Abbildung 13: Reaktion von Glycerin zu Acrolein.

Isomerisierungsreaktionen der Itaconsäure

Bei der Verwendung von klassischen Monomeren zur UP-Harz-Synthese kommt Maleinsäure beziehungsweise das Anhydrid häufig zum Einsatz, woran die *cis-trans*-Isomerie bereits gründlich untersucht wurde.^[148, 151] Bei der Verwendung von Itaconsäure ist ebenfalls Umlagerungen der Doppelbindung zu rechnen (Abbildung 14).^[136, 152, 109]

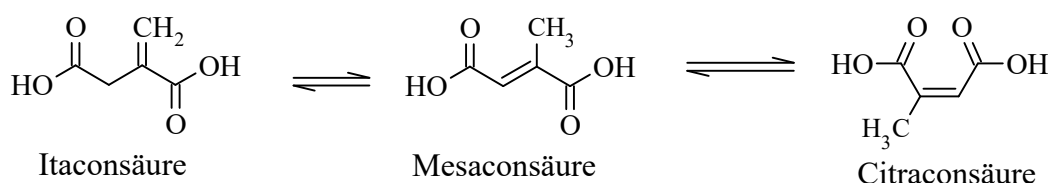


Abbildung 14: Isomerisierung der Itaconsäure.^[109, 136]

Durch Kochen mit Alkali kann die Itaconsäure teilweise in Citracon- und MESAconsäure umgewandelt werden. Das dabei gebildete Gleichgewicht liegt bei 16% Itacon-, 15% Citracon- und 69% MESAconsäure.^[136]

3.2.5 Aushärtungsreaktion zum Duomer

Die Aushärtung von UP-Harzen zu einem dreidimensional vernetzten Duomer erfolgt über eine radikalische Polymerisation mit einem Beschleuniger, zum Beispiel Cobalt(II)bis(2-ethylhexanoat), und einem Härter, zum Beispiel Methylethylketonperoxid (MEKP) (Abbildung 15).^[153-158]

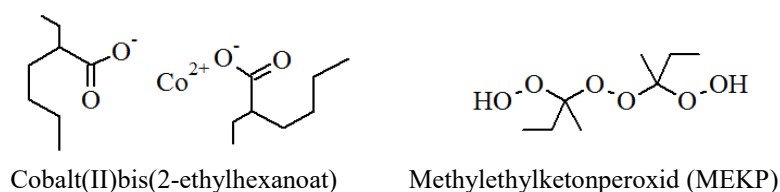


Abbildung 15: Strukturformeln vom Beschleuniger (links) und dem Härter (rechts).

Bei der Warmhärtung ist kein Beschleuniger notwendig, da das MEKP durch die Zufuhr von Hitze in viele Radikale zur Initiierung der Vernetzung (erster Schritt) zerfällt (Abbildung 16).^[153-158]

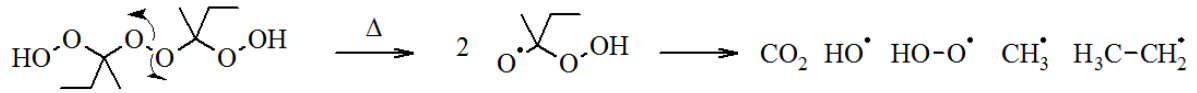


Abbildung 16: Thermische Zersetzung des MEKP-Härters.

Bei der Kalthärtung ist ein Beschleuniger notwendig, durch den das Peroxid in freie Radikale zerfällt (Abbildung 17).^[153-158]

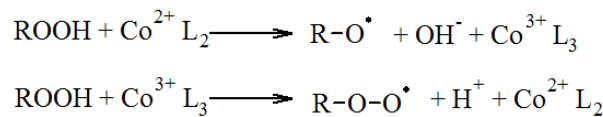


Abbildung 17: Redox-Mechanismus. L = Ligand = Bis(2-ethylhexanoat).

Im zweiten Schritt kommt es zum Kettenwachstum, indem ein Radikal mit der Doppelbindung reagiert.^[153-158] Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft die radikalische Polymerisation an einem Glycerylitaconat-Präpolymer.

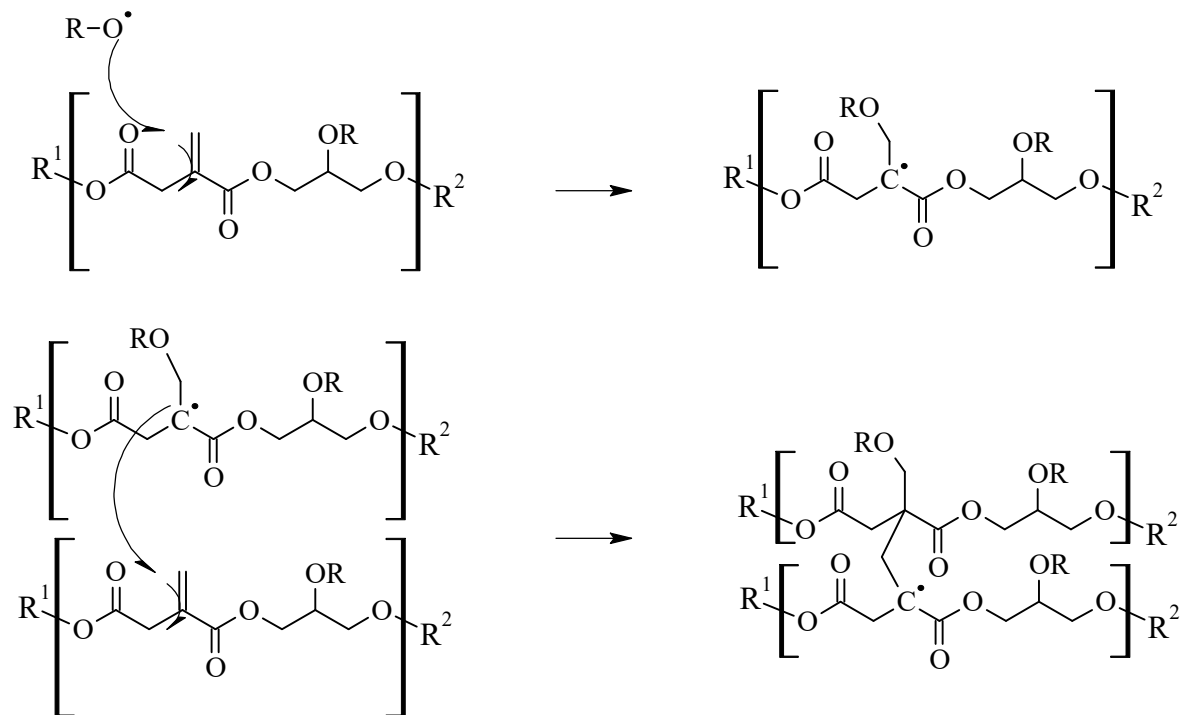


Abbildung 18: Initiierung und Propagation der radikalischen Polymerisation. $R = R^1 = R^2 = H$ oder Itaconsäurerest oder Glycerinrest.

Als letzten Reaktionsschritt folgt die Termination, bei der zwei Radikale miteinander reagieren, wodurch die Radikalkonzentration verringert wird und schließlich zum Abbruch der Reaktion führt.^[153-158]

3.3 Die Theorie der Gelierung

Flory und Stockmayer haben postuliert, dass bei einer Reaktion, bei der ein trifunktionelles Monomer mit einem difunktionellem Monomer miteinander reagieren (Abbildung 19), so ist der Gelpunkt erreicht, wenn 70,7% der reaktiven Gruppen des Systems abreagiert sind.^[143]

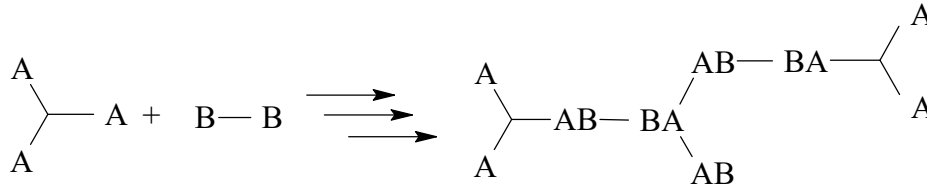


Abbildung 19: Reaktion eines trifunktionellen mit einem difunktionellem Monomer.

Flory beschreibt, dass für eine ideale Polymerisation eines A_3+B_2 -Systems drei Annahmen zutreffend sind: alle funktionellen Gruppen (A bzw. B) besitzen die gleiche Reaktivität, intramolekulare Cyclisierungen sind vernachlässigbar und die Kondensation ist begrenzt auf die Reaktion zwischen A- und B-Gruppen.^[135, 140, 143-145, 159] Weiterhin beschreibt Flory, dass der Gelpunkt für duroplastische Harze abhängig ist von der Funktionalität der der Monomere, dem Grad der Umsetzung der Reaktion und dem Verhältnis der beiden Monomere zueinander, beziehungsweise das Verhältnis der beiden unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Für die statistischen Berechnungen hat Flory den Verzweigungskoeffizient α eingefügt. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass eine verzweigte Einheit mit einer weiteren verzweigten Einheit reagiert. Der Verzweigungskoeffizient α ist folgendermaßen definiert.^[140, 143-145, 159]

$$\alpha = \frac{1}{(f - 1)} \quad (1)$$

In dieser Theorie beschreibt f die Funktionalität des Monomers mit einer zahlenmäßig höheren Anzahl an funktionellen Gruppen. Zum Beispiel ist für ein trifunktionelles Monomer $f=3$ und $\alpha=0,5$. Hat ein Monomer die Funktionalität größer oder gleich 3, dann wird es gelieren wenn $\alpha(f-1) > 1$. Bei einem tetrafunktionellem Monomer ist $f=4$ und $\alpha=0,33$. Wenn $\alpha=0$ ist, dann findet keine Reaktion statt und wenn $\alpha \geq 1$, dann kommt es zu keiner Gelierung ($f=2$), was bedeutet, dass ein lineares Polymer resultiert.^[140, 143-145]

In der Gel-Theorie wird vereinfacht angenommen, dass alle Funktionalitäten die gleiche Reaktivität besitzen. Die Wahrscheinlichkeit, dass Gruppe A (OH) mit Gruppe B (COOH) reagiert wird durch p_A beschrieben. Analog ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Gruppe B mit

einer Gruppe A reagiert gleich p_B . Folglich resultiert die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion zwischen zwei verzweigten Einheiten stattfindet zu:^[140, 143-145]

$$\alpha = p_A \cdot p_B \quad (2)$$

Am Gelpunkt gilt:

$$\alpha = (p_A \cdot p_B)_{gel} \quad (3)$$

Nach weiteren Vereinfachungen, durch die Annahme, dass die Anfangskonzentrationen der reaktiven Gruppen A und B die gleichen sind, resultiert $p_A = p_B = p$ und die Formel 3 wird zu:^[140, 143-145, 159]

$$p_{gel}^2 = \alpha \quad (4)$$

$$p_{gel} = \sqrt{\alpha} \quad (5)$$

Für das bereits erwähnte Beispiel mit $f=3$ und $\alpha=0,5$ ergibt für $p_{gel}=0,707$. Hier ist p_{gel} definiert als der Umsatz am Gelpunkt, was bedeutet, dass 70,7% der reaktiven Gruppen am Gelpunkt abreagiert sind.^[143, 159] Die zahlreichen Experimente von Kienle *et. al.* mit Glycerin und gesättigten Dicarbonsäuren zeigen eine Gelierung bei einem Umsatz von 76,5% ($p_{gel}=0,765$). Dementsprechend ist der beobachtete Verzweigungskoeffizient α am Gelpunkt $\alpha=0,58$ und nicht wie theoretisch berechnet $\alpha=0,5$. Die Diskrepanz zwischen berechnetem und beobachtetem Wert resultiert aus den Vereinfachungen, die in der Theorie vorgenommen werden. In der Gel-Theorie werden die unterschiedlichen Reaktivitäten der funktionellen Gruppen^[140, 144, 160] sowie das Auftreten von intramolekularen Nebenreaktionen vernachlässigt.^[145, 161-164] Dennoch ist die Gel-Theorie nach Flory sehr hilfreich, da anhand dieser vereinfachten Berechnungen abgeschätzt werden kann, bis zu welchem Umsatz die Reaktion geführt werden darf, bevor Gelierung einsetzt und wie das molare Verhältnis der beiden Reaktionspartner eingestellt werden kann, um Gelierung zu minimieren. Das Auftreten der Gelierung bei der Reaktion zwischen Itaconsäure und zum Beispiel Glycerin lässt sich rheologisch und nach fortgeschrittener Zeit auch optisch beobachten. Es ist bekannt, dass bei ausreichend vielen Verzweigungen oder Vernetzungen von Ketten während des Verlaufs einer Polykondensationsreaktion ein weiteres Kettenwachstum aufgrund der größeren Anzahl von nicht umgesetzten Endgruppen stattfindet. Dies führt schließlich zur Bildung von großen Netzwerkstrukturen, wodurch sich die Materialeigenschaften abrupt von einer Flüssigkeit zu einem Gel verändern.^[165] Zu beobachten ist ein plötzlicher Anstieg der Molmasse (vgl. Abbildung 56) sowie der Viskosität (vgl. Abbildung 55) und dass das vergelte Produkt in diversen Lösemitteln nicht mehr löslich ist, aber quellbar. Weiterhin zeigen rheologische

Messungen, dass die Steigungen der Speicher- und Verlustmoduli nicht erreicht werden (vgl. Abbildung 45).

Durch die Theorie kann das Verhältnis zwischen Dicarbonsäure und polyfunktionellem Alkohol berechnet werden, um einen hohen Verzweigungsgrad zu erhalten, womit einhergeht, dass die Reaktion zum richtigen Zeitpunkt, also vor Beginn der Gelierung, abgebrochen werden muss, wodurch geringere Umsätze resultieren. Eine andere Möglichkeit ist, das molare Verhältnis so anzupassen, dass hohe Umsätze erhalten werden, jedoch resultieren dann Produkte mit geringerem Verzweigungsgrad. Das sind die Grenzen, in denen sich bewegt werden kann, um geeignete Polymere zu synthetisieren.

3.4 Charakterisierungsmethoden und Analytik: Instrumentelle Analytik

Für die anwendungsnahe Beurteilung der Eigenschaften der neuen UP-Harze und -Komponenten wurden für Polyester typische Kennwerte, wie die Säure-, Hydroxyl- und Iodzahl, die Molmassenverteilungen sowie rheologische und mechanische Parameter ermittelt. Im Folgenden werden die verwendeten Analysenmethoden und die dazugehörige Analytik beschrieben, mit der die synthetisierten Polyesterharze analysiert und charakterisiert wurden. Dies ist notwendig für die Strukturaufklärung der Produkte sowie zur Ermittlung der Produkteigenschaften, damit Aussagen über bestimmte Anwendungsbereiche getroffen werden können.

3.4.1 Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatographie, SEC)

Die Größenausschlusschromatographie wird verwendet, um die synthetisierten Polymere bezüglich ihrer Molekülgröße zu trennen und dadurch die Molmassen M_n , M_w und M_z zu ermitteln. Der schematische Aufbau einer SEC-Anlage ist in Abbildung 20 dargestellt.

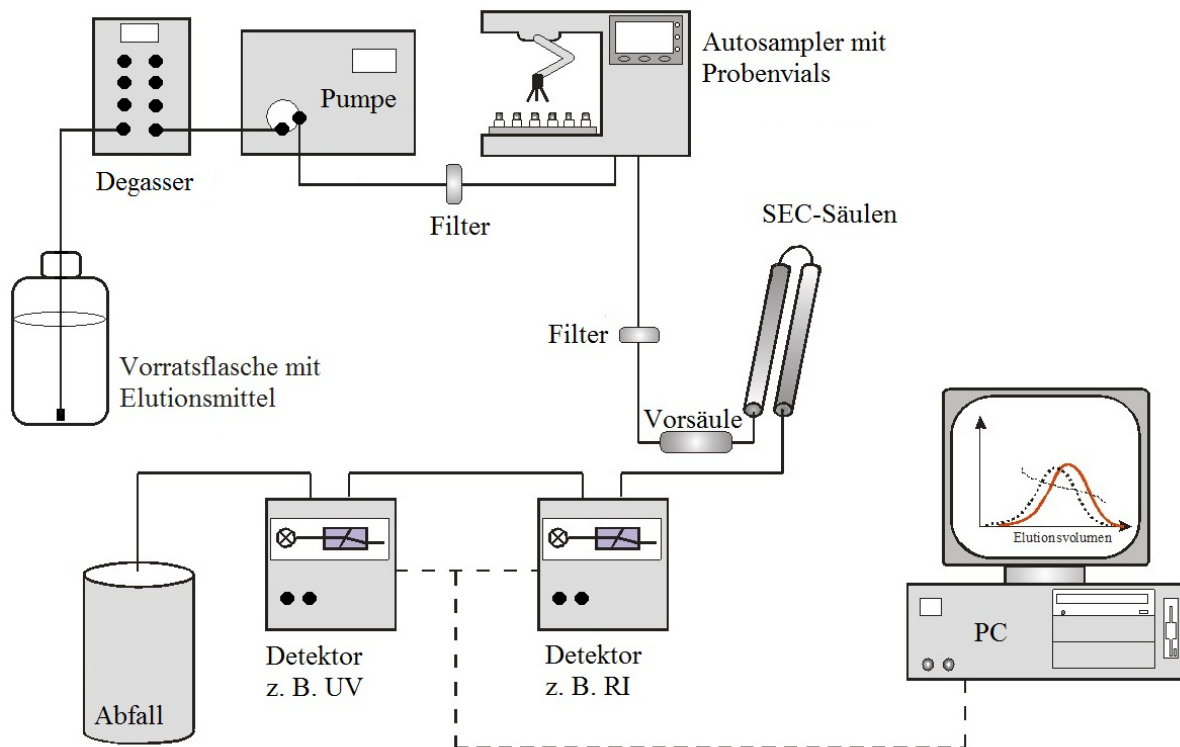


Abbildung 20: Schematischer Aufbau einer SEC-Anlage.

Die wesentlichen Bestandteile einer SEC-Anlage sind HPLC-Pumpe, Injektionssystem, Trennsäulen und verschiedene Detektoren, zum Beispiel ein UV-Detektor und ein Brechungsindex-Detektor. Die Pumpe saugt das Elutionsmittel (mobile Phase) an und erzeugt einen konstanten Fluss durch das gesamte System. Dabei gelangt das Elutionsmittel zunächst in einen Durchlaufentgaser (Inline-Degasser), der gelöste Gase entfernt. Nach der Pumpe steht das Injektionssystem für den Probenaufrag. Anschließend gelangt die im Elutionsmittel gelöste Probe auf die Vorsäule und die Trennsäulen, welche ein poröses Gel mit definiertem Porenvolumen (stationäre Phase) enthalten. Hier wird die Probe anhand ihres hydrodynamischen Radius aufgetrennt. Die verschiedenen Detektoren erhalten Signale und leiten sie an einen PC weiter, mit dem die Probe ausgewertet wird. Letztendlich landet der gesamte Fluss (inklusive Probe) in einem Abfallgefäß.^[166] In Abbildung 21 ist das Trennprinzip schematisch dargestellt.

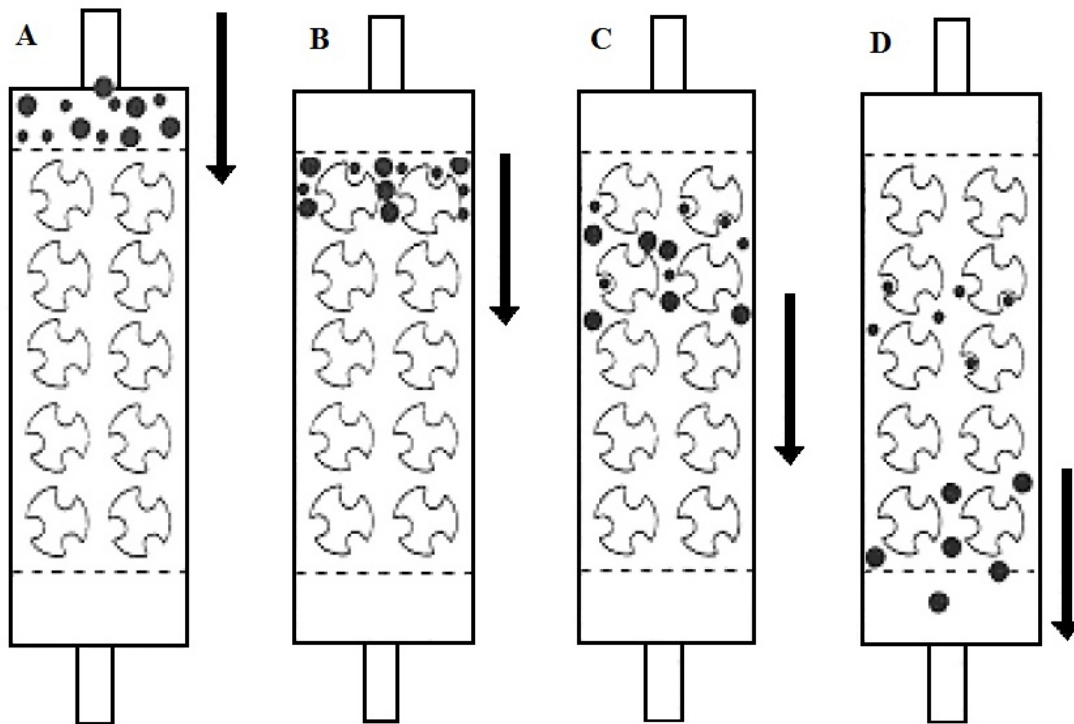


Abbildung 21: Trennprinzip der SEC. (A) Probenmischung bevor sie durch die Säule gelangt; (B) Probenmischung am Säulenanfang; (C) Trennvorgang beginnt; (D) Proben sind nach Molekülgröße getrennt.^[166]

Zu Beginn wird die Probe auf die Säule aufgetragen (A) und durchströmt diese nun (B und C). Nach dem Funktionsprinzip diffundieren kleinere Moleküle tiefer in die Poren des Säulenmaterials und eluieren somit im Vergleich zu größeren Molekülen später, da diese fast ungehindert die Säule durchströmen. Die einzelnen Probenbestandteile eluieren nacheinander (D) und werden vom Detektor erfasst.^[166] Zur Bestimmung der Molmasse ist eine Kalibrierung mit engverteilten Polymerstandards bekannter Molmasse erforderlich. Diese

wurde mit Polystyrol-Standards in einem mittleren Molmassenbereich M_w von 580 bis 38.100 g/mol durchgeführt. Die Abbildung 22 zeigt die Kalibrierkurve von Polystyrolstandards in einem Mittleren Molmassenbereich von 580 – 21.000 g/mol (Rauten) zusammen mit dem Reaktionsverlauf der Polykondensation aus Itaconsäure und Glycerin.

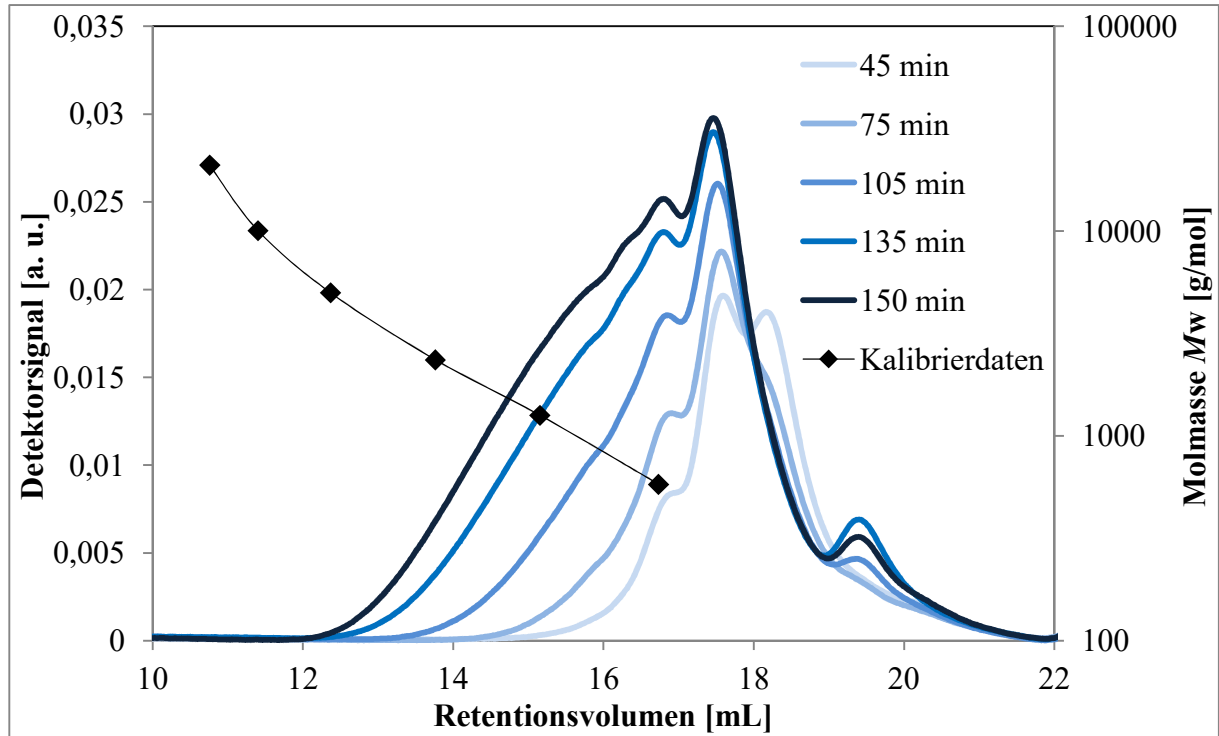


Abbildung 22: SEC-Chromatogramm der Polystyrolkalibrierung und einer Synthese von Poly(glycerylitaconat).

Durch die Kalibrierung kann eine polystyroläquivalente Molmassenverteilung der synthetisierten Polymere berechnet werden. Aus der Elutionskurve wird die Verteilungskurve der Molmasse erhalten, woraus das Zahlenmittel M_n , das Gewichtsmittel M_w und das Zentrifugemittel M_z , sowie die Polydispersität (PDI) anhand folgender Gleichungen berechnet werden kann.^[166, 167]

$$M_n = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i}{\sum_i n_i} \quad (6)$$

$$M_w = \frac{\sum_i w_i \cdot M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^2}{\sum_i n_i \cdot M_i} \quad (7)$$

$$M_z = \frac{\sum_i z_i \cdot M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i w_i \cdot M_i^2}{\sum_i w_i \cdot M_i} = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^3}{\sum_i n_i \cdot M_i^2} \quad (8)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (9)$$

Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Kalibrierung mit linearen Polymerstandards nur bedingt für die Analyse der Molmassenverteilung verzweigter Polymere geeignet ist.^[168, 169] Verzweigte Produkte besitzen in Abhängigkeit von ihrer Verzweigungsstruktur viele polare Endgruppen, die Interaktionen mit dem Lösemittel eingehen können, wodurch der hydrodynamische Radius beeinflusst wird und kleiner ist als bei linearen Polymeren. Daraus resultiert ein anderes Elutionsverhalten, was bedeutet, dass die ermittelten Molmassen durch die Kalibrierung mit linearen Polystyrolstandards keine Absolutwerte darstellen.^[168-171]

3.4.2 Rheologie, Rheometrie, und Viskosität

Die **Rheologie** (griechisch: rhein ‚fließen‘ und logos ‚Lehre‘) ist eine Wissenschaft, die sich mit der Deformation und dem Fließen von Substanzen befasst. Rheologische Untersuchungen umfassen zum einen das Fließverhalten von Flüssigkeiten und auch das Deformationsverhalten von Festkörpern. Der Zusammenhang besteht darin, dass Scherkräfte große Deformationen bewirken können, was wiederum bei vielen Substanzen zum Fließen führt.^[172, 173]

Die **Rheometrie** befasst sich mit der Messtechnik, mit der die rheologischen Daten erfasst werden. Hier stehen die Messsysteme, Messgeräte, sowie die Mess- und Auswertemethoden im Vordergrund.^[172, 173]

Die **Viskosität** ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Ein Fluid ist ein Material mit einem mehr oder weniger stark ausgeprägtem Fließvermögen. Je höher die Viskosität, desto dickflüssiger ist das Fluid und umgekehrt, je niedriger die Viskosität ist, umso dünnflüssiger ist die Substanz. Werden in einem fließenden Fluid die einzelnen Moleküle gegeneinander verschoben, so treten Reibungskräfte auf. Der entstehende Fließwiderstand wird als Viskosität betrachtet.^[172, 173]

Rotationsversuche

Die **Scherviskosität** η (auch dynamische Viskosität) für ein idealviskoses Fluid ist bei konstanter Temperatur das Verhältnis zwischen der Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ und trägt die Einheit Pa·s (Pascalsekunde). Sie ist eine der bedeutendsten Eigenschaften von Polymerschmelzen und -lösungen.^[172, 173]

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (10)$$

Die Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über verschiedene Substanzen mit ihren Scherviskositäten.

Tabelle 1: Typische Scherviskositäten verschiedener Substanzen.^[174]

Substanz	Scherviskosität [Pa · s] (20°C)
Styrol	0,0007
Wasser	0,001
Sahne	0,01
Olivenöl	0,1
UP-Harze niedrigviskos	0,5 ... 0,8
Glycerin (wasserfrei)	1,4
Honig (flüssig)	10
Zuckersirup	100
Polymerschmelzen	1000
UP-Harze mittelvskos	1200
UP-Harze hochviskos	14.000
Bitumen, Pech	100.000

Die **Schubspannung** τ lässt sich durch zwei parallele Platten beschreiben Abbildung 23, bei der die obere Platte mit einer Fläche A [m²] mit einer aufzubringenden Kraft F [N] bewegt wird.^[172, 173]

$$\tau = \frac{F}{A} \quad [Pa = \frac{N}{m^2}] \quad (11)$$

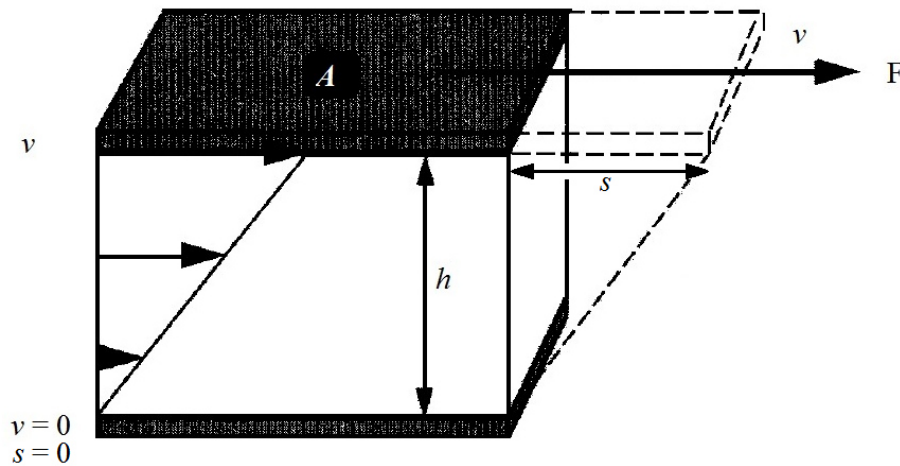


Abbildung 23: Das Zwei-Platten-Modell für Scherversuche.^[172, 173]

Die **Scherrate** $\dot{\gamma}$ beschreibt die Geschwindigkeit v [m/s] mit der sich die Platte bewegt und h ist der Abstand der Platten [m] zueinander:^[172, 173]

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad \left[\frac{1}{s} \right] \quad (12)$$

Unterschiedliche Fluide weisen verschiedene Varianten des Fließverhaltens auf, welche in einem Schubspannungs-Scherraten-Diagramm und einem Viskositäts-Scherraten-Diagramm (Abbildung 24) schematisch dargestellt sind.

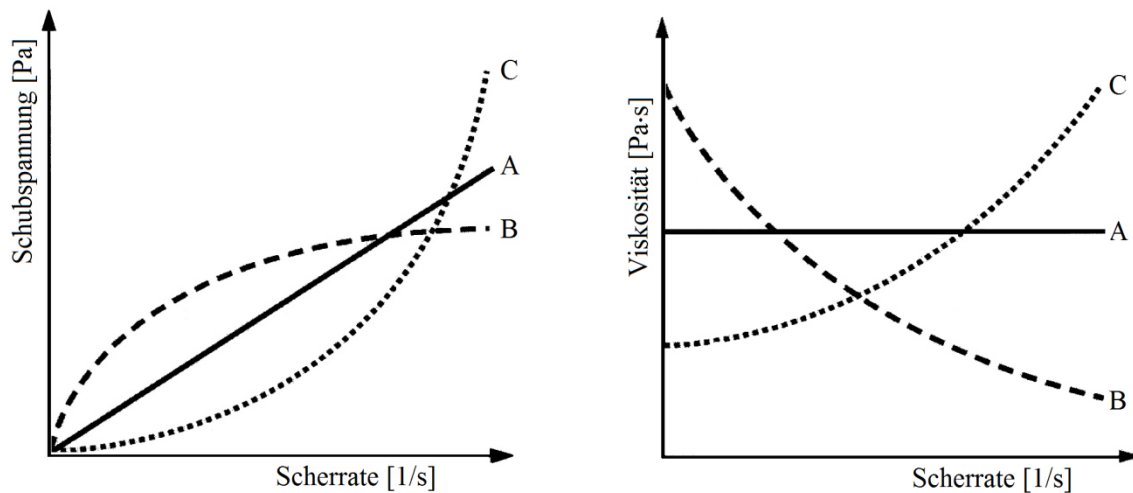


Abbildung 24: links: schematische Fließkurven; rechts: schematische Viskositätskurven; (A) idealviskoses (newtonsches) Fluid; (B) scherverdünnendes (strukturviskoses) Fluid; (C) scherverdickendes (dilatantes) Verhalten.^[172, 173]

Idealviskose Fluide werden auch als newtonsche Fluide bezeichnet und weisen einen linearen Zusammenhang auf, bei dem die Schubspannung τ proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$ ist, was bedeutet, dass sich die Viskosität bei zunehmender Scherbelastung nicht verändert (vgl.

Abbildung 24, Kurve A). Ein Beispiel für eine idealviskose Flüssigkeit ist Wasser. Bei einem scherverdünnenden Fluid ist die Viskosität abhängig von der Stärke der Scherbelastung. Mit steigender Belastung zeigt die Fließkurve eine abnehmende Kurvensteigung, was bedeutet, dass die Viskosität abnimmt (vgl. Abbildung 24, Kurve B). Die Begriffe scherverdünnend, strukturviskos sowie pseudoplastisch sind bedeutungsgleich. Grund für die Viskositätsniedrigung bei zunehmender Belastung ist durch eine Strukturänderung im Fluid bedingt, wodurch Partikel des Fluids oder die Polymerketten besser aneinander vorbei gleiten können. Beispiele für scherverdünnende Substanzen sind Polymerlösungen, Polymerschmelzen, organische Bindemittel, einige Lackfarben, Kleister, Blut, Shampoos und viele mehr. Die Viskosität von scherverdickenden (dilatanten) Substanzen steigt mit der Scherbelastung an (vgl. Abbildung 24, Kurve C). Die Viskositätszunahme resultiert aus der Strukturänderung im Fluid, bei der die einzelnen Partikel im Fluid stärker miteinander in Wechselwirkung treten, sich verhaken und dadurch schlechter aneinander vorbei gleiten können. Beispiele für dilatante Fluide sind Stärke-Wasser-Suspension, Zinkpasten mit Feststoffpartikeln oder Betonsuspensionen.^[172, 173]

Alle Formen des rheologischen Fließverhaltens finden zwischen zwei extremen Zuständen statt, zum einen dem viskosen Fließverhalten von Flüssigkeiten nach dem **Gesetz von Newton**:^[172, 173]

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (13)$$

Und zum anderen dem elastischen Deformationsverhalten von Festkörpern nach dem **Gesetz von Hooke** (s. u.). Bei den Zuständen dazwischen, wird das viskoelastische Deformationsverhalten nach Maxwell oder Kelvin und Voigt betrachtet. Zur Beschreibung des viskosen Verhaltens werden Rotationsversuche und zur Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens werden Kriechversuche, Relaxationsversuche sowie Oszillationsversuche durchgeführt.^[172, 173]

Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze wird das Discovery HR2 Rheometersystem verwendet. Die Viskosität η unter Anwendungsbedingungen ist die wichtigste Eigenschaft flüssiger UP-Harze und wurde mit dem Rheometer im Fließversuch über einen großen anwendungsrelevanten Scherratenbereich von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 1.000 s^{-1} ermittelt. Als Ruhescherviskosität η_0 wird der Grenzwert der Viskositätsfunktion für Scherraten gegen 0 bezeichnet. In Tabelle 2 sind verschiedene Scherratenbereiche, die dazugehörigen Vorgänge und Beispiele zusammengefasst.

Tabelle 2: Typische Scherratenbereiche mit Beispielen.^[172]

Vorgang	Scherratenbereich [s^{-1}]	Beispiele
Oberflächenverlauf von Beschichtungen	0,01 bis 0,1	Lacke / Lackfarben, Beschichtungen, Druckfarben
Abtropfen, Ablaufen von Beschichtungen (unter Schwerkraft)	0,01 bis 1	Dispersionsfarben, Putze, Schokoladekuvertüren
Überziehen im Tauchbad	1 bis 100	Tauchlacke, Bonbonmasse
Thermoformen	1 bis 100	Polymere
Kauen, Schlucken	10 bis 100	Gummibären, Joghurt, Käse
Streichen	10 bis 1.000	Butter, Zahnpasta
Extrusion	10 bis 1.000	Polymerschmelzen, Teig, Keramikmassen
Rohr-, Kapillarströmung	10 bis 10^4	Erdöl, Lackfarben, Säfte, Blut
Mischen, Rühren	10 bis 10^4	Emulsionen, Polymerblends
Spritzgießen	100 bis 10^4	Polymerschmelzen, Keramiksuspensionen
Verstreichen, Pinseln, Rollen, Aufrakeln (händisch)	100 bis 10^4	Streichfarben, Dispersionsfarben, Tapetenkleister, Putze, Klebstoffe
Sprühen, Spritzen	1.000 bis 10^4	Spritzlacke, Kraftstoffe, Nasenspray-Aerosole
Schlagartige Belastung	1.000 bis 10^5	Feste Polymere
Einreiben	1.000 bis 10^5	Hautcremes, Lotionen, Salben

Abbildung 25 zeigt die Fließkurve und in Abbildung 26 ist die entsprechende Viskositätskurve einer Poly(glycerylitaconat) UP-Harzkomponente abgebildet. Im anwendungsrelevanten Scherratenbereich zwischen 0,1 und 70 s^{-1} zeigt das Produkt newtonsches Fließverhalten. Die Viskositätsverringering beginnt langsam ab einer Scherrate von ca. 70 s^{-1} . In dem Bereich niedriger Scherraten besteht ein Gleichgewicht zwischen der Entstehung und der Lösung von Verschlaufungen der Moleküle. Ab einer kritischen Scherrate resultiert eine Viskositätsverringering, aufgrund von Verschlaufungen die nicht mehr vollständig zurückgebildet werden.^[175]

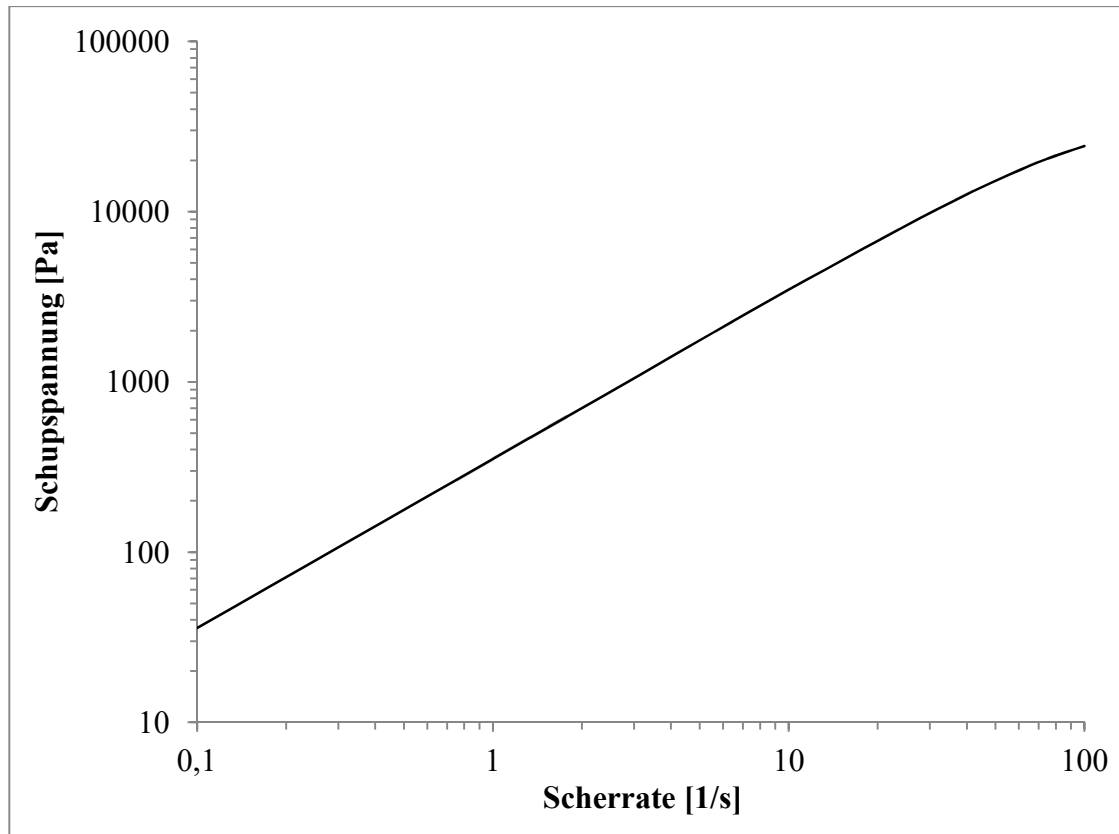


Abbildung 25: Schubspannungs-Scherraten-Diagramm von Poly(glycerylitaconat).

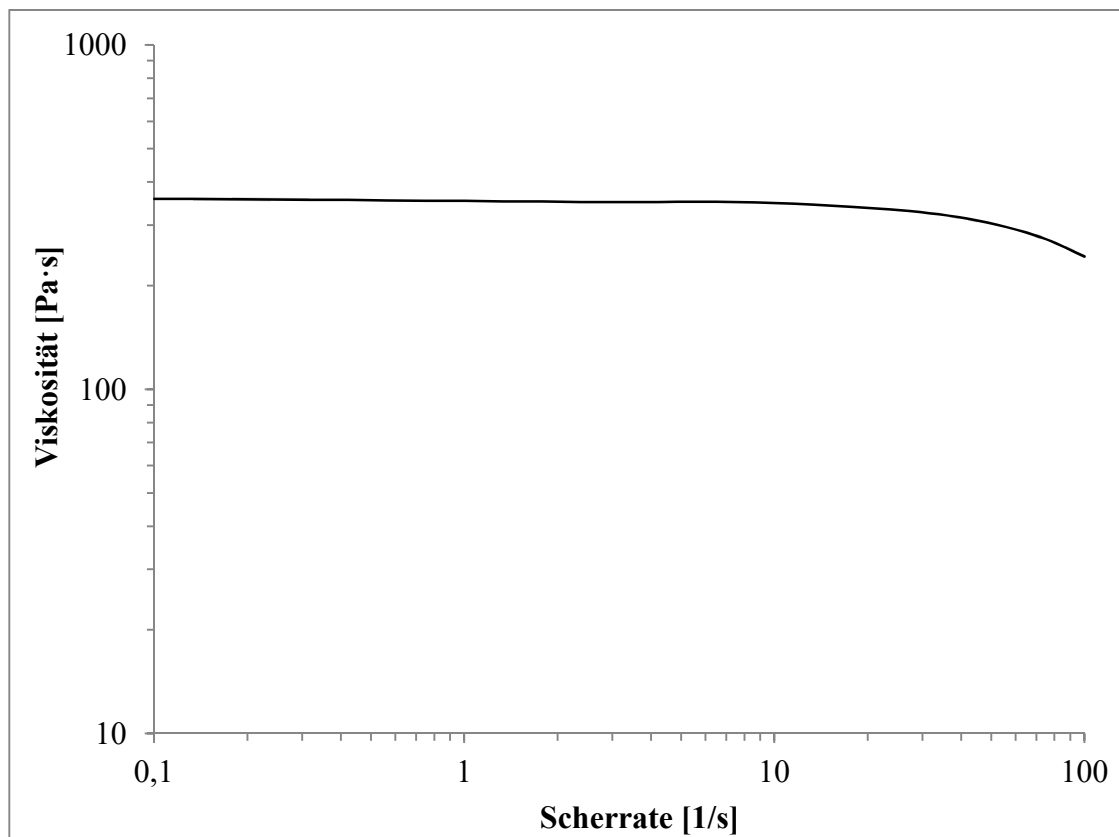


Abbildung 26: Viskositäts-Scherraten-Diagramm von Poly(glycerylitaconat).

Oszillationsversuche

Zur Beschreibung des (ideal-)elastischen Verhaltens von Materialien dienen Schwingungsbeziehungswise Oszillationsversuche. Idealelastisches Deformationsverhalten wird mit dem **hookeschen Gesetz** beschrieben.^[172, 173]

$$\tau = G \cdot \gamma \quad [\text{Pa}] \quad (14)$$

Dabei ist G der Schubmodul und γ ist die Deformation [%] des Materials:

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{m}} \right] \quad (15)$$

Die Deformation ist der Quotient aus der Auslenkung s der Platten und dem Plattenabstand h (vgl. Abbildung 23). Das Verhältnis zwischen Schubspannung τ und Deformation γ ist für idealelastische Festkörper eine Materialkonstante, sofern im reversibelelastischen Deformationsbereich bei konstanter Temperatur (linear-elastischer Bereich) gemessen wird. Diese materialspezifische Größe ist das Schubmodul G und dient als Maß für die Steifigkeit einer Probe. Die Definition des Schubmoduls ist.^[172, 173]

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad [\text{Pa}] \quad (16)$$

Durch **Oszillationsversuche** können alle Arten von viskoelastischen Materialien, wie zum Beispiel niederviskose Flüssigkeiten, Polymerlösungen und -schmelzen, Dispersionen, Pasten, Gele, Elastomere und auch starre Festkörper untersucht werden. Diese Testmethode wird auch, dynamisch-mechanische Analyse (DMA) genannt.^[172, 173]

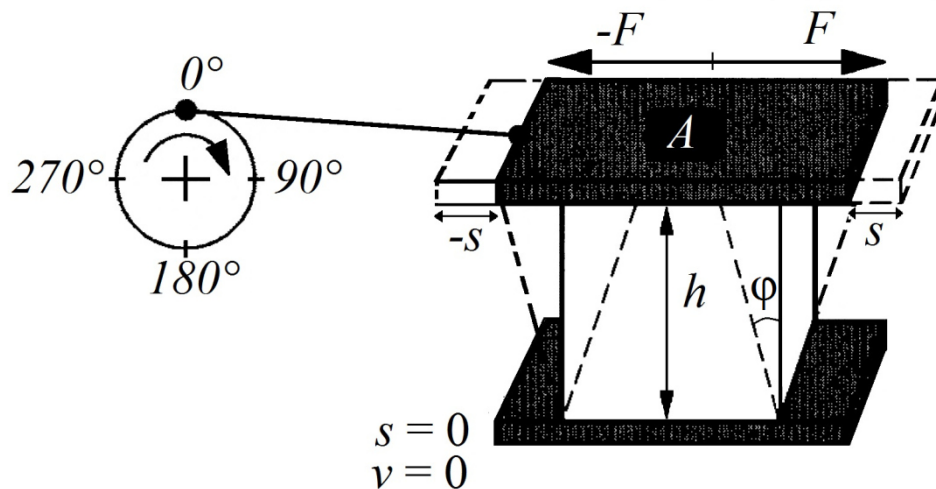


Abbildung 27: Zwei-Platten-Modell für Oszillationsversuche.^[172]

Abbildung 27 zeigt schematisch das Zwei-Platten-Modell für Oszillationsversuche. Die untere Platte hat eine Auslenkung $s = 0$, sie ist also unbeweglich. Die obere Platte wird mechanisch in Schwingung versetzt. Durch die Oszillation wird die obere Platte mit der (Scher-) Fläche A durch die (Scher-) Kraft F hin- und her bewegt. Es resultiert demnach die Auslenkung s mit dem Auslenkwinkel φ . Beide Platten haben den Abstand h zueinander und in diesem Spalt wird die Probe geschert. Beim Oszillationsversuch mit idealelastischen Materialien (steife, starre Festkörpern) gilt nach dem hookeschen Gesetz:^[172, 173]

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \text{ [Pa]} \quad (17)$$

Dabei ist G^* der komplexe Schubmodul und den zeitabhängigen Werten der Sinusfunktionen von der Schubspannung ($\pm\tau = \pm F/A$) sowie der Deformation ($\pm\gamma = \pm s/h$). Der komplexe Schubmodul dient als Maß für die Steifigkeit der Messprobe, d.h. den Widerstand gegen Verformung. Bei dem Oszillationsversuch im Falle der idealviskosen Flüssigkeiten gilt nach dem newtonschen Gesetz:^[172, 173]

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \text{ [Pa]} \quad (18)$$

mit der komplexen Viskosität η^* sowie den zeitabhängigen Werten der Sinusfunktionen von der Schubspannung τ und der Deformation γ . Die komplexe Viskosität kann als Maß für den viskoelastischen Fließwiderstand der Messprobe betrachtet werden. Für idealelastische Fluide ist der Phasenverschiebungswinkel $\delta = 0^\circ$, bei idealviskosen Substanzen ist $\delta = 90^\circ$, und bei viskoelastischem Verhalten $0^\circ < \delta < 90^\circ$.^[172, 173]

Während der Messung werden der Speicher- (G') und der Verlustmodul (G'') aufgezeichnet. Der **Speichermodul G'** repräsentiert das elastische Verhalten einer Probe. Er dient als Maß für die gespeicherte Deformationsenergie während des Scherprozesses. Diese Energie steht für die Rückdeformation nach der Entlastung zur Verfügung (reversibles Deformationsverhalten).

Der **Verlustmodul G''** beschreibt das viskose Verhalten einer Probe. Er dient als Maß für die verlorene Deformationsenergie während des Scherprozesses. Diese Energie wird aufgebraucht oder an die Umgebung abgegeben (irreversibles Deformationsverhalten).

Der **Verlustfaktor $\tan\delta$** ist der Quotient aus verlorener und gespeicherter Deformationsenergie. Er beschreibt das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil des viskoelastischen Deformationsverhaltens.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (19)$$

Bei idealelastischem Verhalten ist $\delta = 0^\circ$ beziehungsweise $\tan \delta = 0$, da in diesem Fall G' vollständig über G'' dominiert (ausgehärteter, fester oder gelartiger Zustand). Im Falle von idealviskosem Verhalten (flüssiger Zustand) ist $\delta = 90^\circ$ beziehungsweise $\tan \delta = \infty$, da hier G'' vollständig über G' dominiert. Wenn das viskose und das elastische Verhalten gleich groß sind (d.h. $G' = G''$), dann ist $\tan \delta = 1$ beziehungsweise $\delta = 45^\circ$. Dieser Schnittpunkt der beiden Moduln markiert den Sol-/Gel-Übergangsbereich und wird als Gelpunkt bezeichnet. Das Erreichen von $\tan \delta = 1$ ist ein wichtiges Auswertekriterium bei der Gel-Bildung und Für die Analyse des Aushärtungsverhaltens. Die Zeit, die bis zum Erreichen des Gelpunkts vergangen ist, wird Topfzeit genannt.

Amplitudentest

Amplitudentests sind Oszillationsversuche bei denen die Amplitude variiert und die Frequenz konstant gehalten wird. Sie dienen zur Ermittlung des linear-viskoelastischen (LVE-) Bereichs (Plateauwert von $\lg G'$ und $\lg G''$), in dem weiterführende Messungen durchgeführt werden können, da lediglich innerhalb dieses Bereiches eine Proportionalität zwischen angelegter Deformation und resultierender Schubspannung existiert. Als Messergebnis kann der Strukturcharakter der Messprobe ermittelt werden. Die Probe besitzt einen Gel-Charakter, wenn $G' > G''$ im LVE-Bereich liegt (Abbildung 28). Hier dominiert das elastische über das viskose Verhalten, wie beispielsweise von vernetzten Polymeren oder Gummi. Die Probe besitzt Flüssigkeits-Charakter (Sol-Charakter), wenn $G'' > G'$ im LVE-Bereich liegt (Abbildung 28). Hier dominiert das viskose über das elastische Verhalten, wie zum Beispiel von Flüssigkeiten, Polymerlösungen und –schmelzen sowie unvernetzten Polymeren. Die Abbildung 29 zeigt den Amplitudentest einer Poly(glycerylitaconat) UP-Harzkomponente bei jeweils konstanten Frequenzen von 10, 100 und 628 rad/s und einer Deformation zwischen 1 – 15%. Diese Messprobe zeigt den Charakter einer viskoelastischen Flüssigkeit, d.h. mit $G'' > G'$ im LVE-Bereich. Wenn $G' = G''$ im LVE-Bereich ist, befindet sich die Probe am Gelpunkt und es müssen weitere Amplitudentests bei anderen Frequenzen durchgeführt werden.

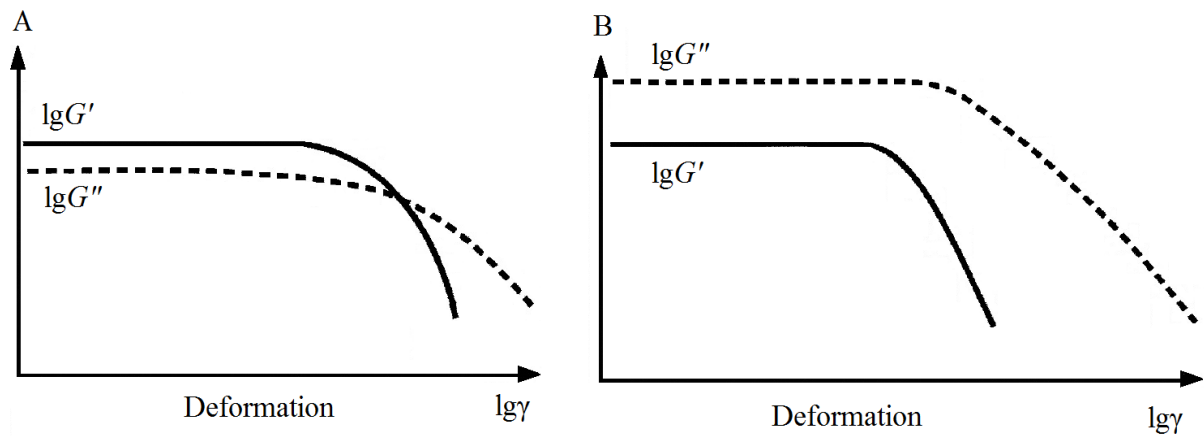


Abbildung 28: Amplitudentest einer Probe: A mit Gel-Charakter und B mit dem Charakter einer viskoelastischen Flüssigkeit.

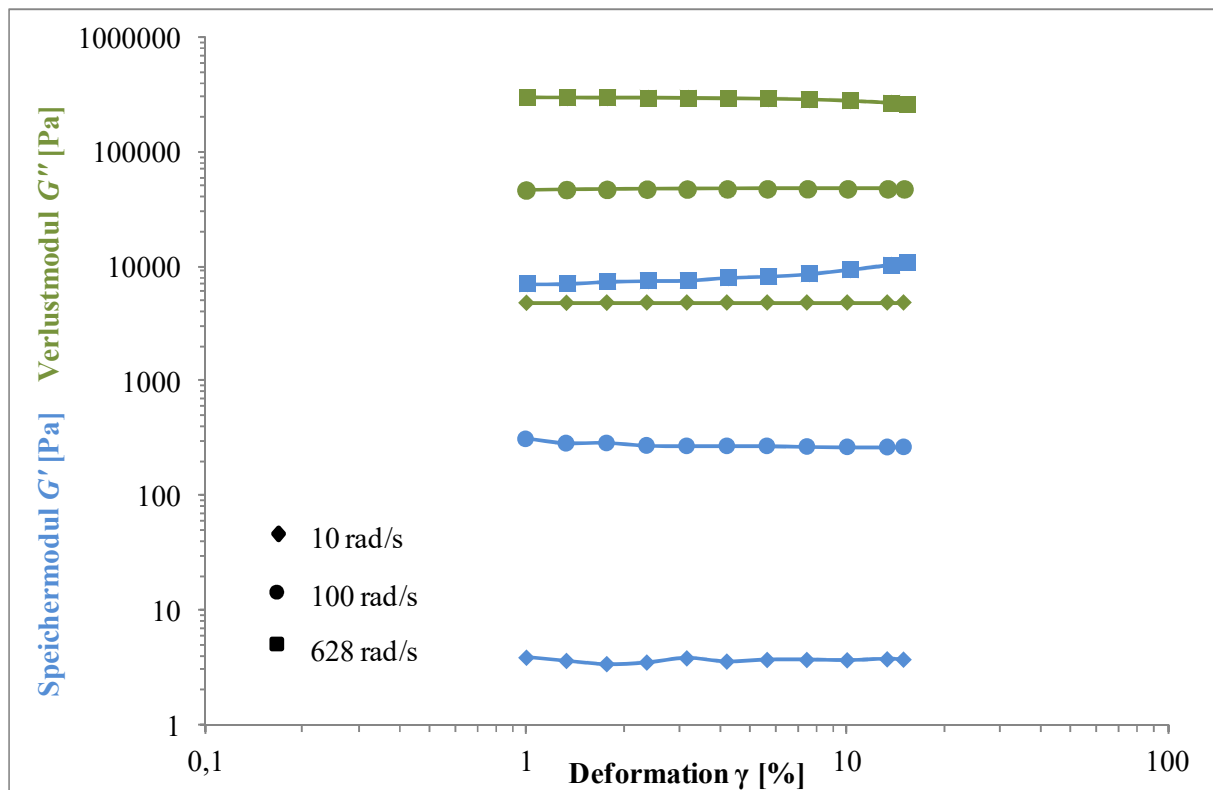


Abbildung 29: Amplitudentest (als Deformationsfunktion) einer Poly(glycerylitaconat) UP-Harzkomponente mit dem Charakter einer viskoelastischen Flüssigkeit, d.h. mit $G'' > G'$ im LVE-Bereich.

Frequenztest

Frequenztests sind Oszillationsversuche bei denen die Frequenz variiert (von $628,3 \text{ s}^{-1}$ auf $0,1 \text{ s}^{-1}$) und die Amplitude konstant gehalten wird. Bei diesem Test wird das zeitabhängige Deformationsverhalten einer Messprobe untersucht, da die Frequenz der inverse Wert der Zeit ist. Mit schnellen Bewegungen, also mit hohen Frequenzen, wird das Kurzzeit-Verhalten

($G' > G''$) simuliert und mit langsamer Bewegung, d.h. bei niedriger Frequenz, wird das Langzeit-Verhalten ($G'' > G'$) simuliert. In Abbildung 30 ist schematisch der Frequenztest eines Polymers dargestellt.

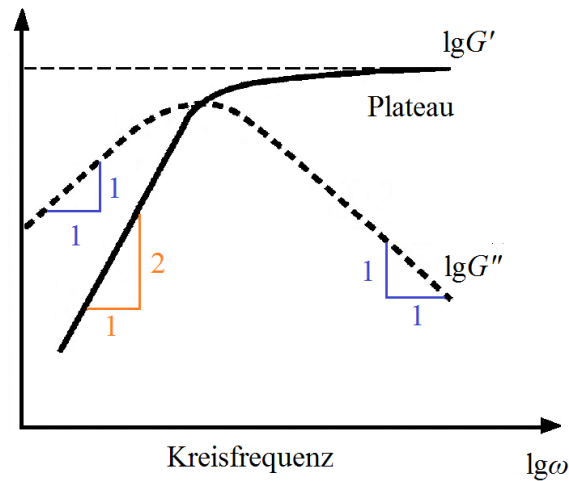


Abbildung 30: Frequenztest einer Polymerschmelze (schematisch).^[172]

Abgebildet ist der charakteristische Verlauf des Verlustmoduls G'' sowie des Speichermoduls G' über die Kreisfrequenz ω in doppeltlogarithmischer Auftragung. Der Speichermodul G' steigt mit einer Steigung von 2 und geht in einen Plateaubereich (bei hohen Frequenzen) über. Der Verlustmodul G'' steigt zunächst mit einer Steigung von 1 und sinkt anschließend mit einer Steigung von 1 wieder.^[172] Dieser Frequenztest wird verwendet, um das Voranschreiten der Gelierung während der Reaktion zu beobachten und um abzuschätzen, wann die Reaktion abgebrochen werden sollte. Im Falle der Gelierung werden die Steigungen 1 und 2 nicht mehr erreicht.

3.4.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanischen Analysen, beziehungsweise dynamisch-mechanisch-thermischen Analysen (DMTA) zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g und zur Beobachtung der Stabilität in einem definierten Bereich werden ebenfalls mit dem Rheometer durchgeführt. Bei dieser Messung werden der Speicher- (G'), der Verlustmodul (G'') und $\tan \delta$ der ausgehärteten UP-Harze gemessen. Hierfür wird die Messung bei konstant steigender Temperatur deformationsgesteuert durchgeführt. Das Maximum der $\tan \delta$ -Kurve der 2. Aufheizkurve wird als Glasübergangstemperatur T_g definiert und dient als Maß für eine deutliche Änderung der mechanischen Eigenschaften der getesteten Materialien. Dieses lokale

Maximum der $\tan\delta$ -Kurve spiegelt den Maximalwert der Beziehung G''/G' ($= \tan\delta$) wieder, und stellt somit das Maximum des Verhältniswertes der verlorenen zur gespeicherten Deformationsenergie dar. An diesem Punkt findet daher der maximale relative Energieverbrauch statt. Abbildung 31 zeigt beispielhaft die DMA-Messung eines kommerziellen UP-Harzes (LH4).

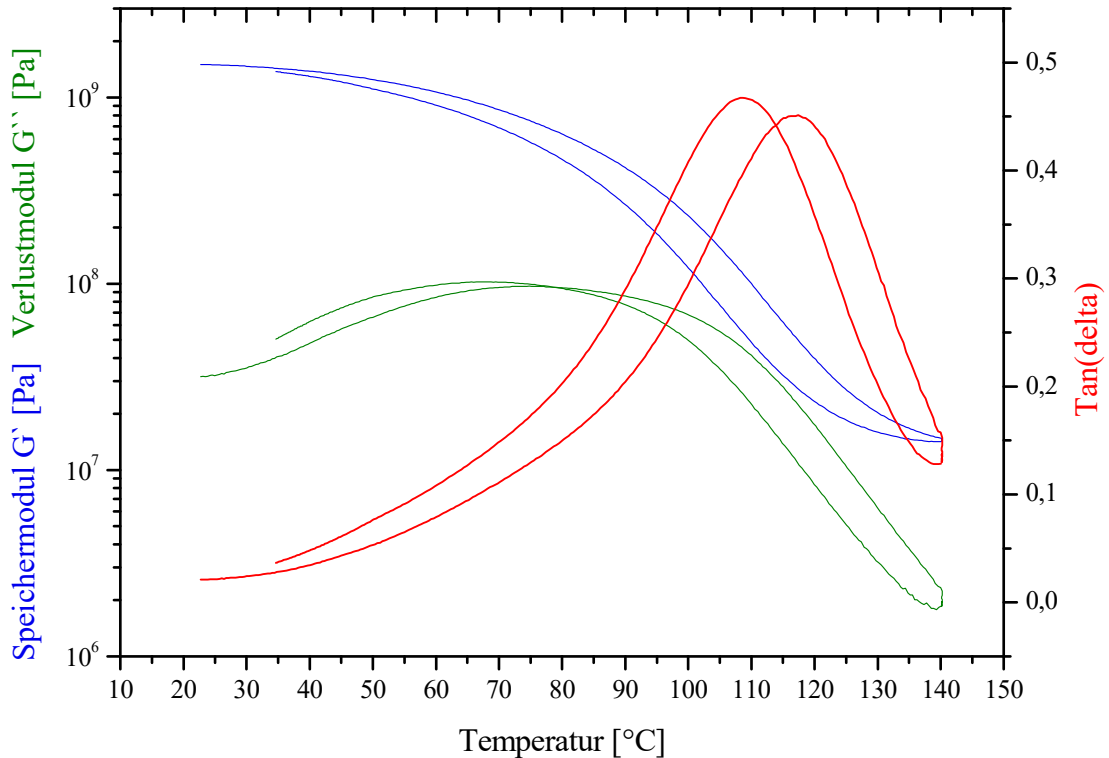


Abbildung 31: Verlauf von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') über die Temperatur von der 2. Aufheizung und die 2. Abkühlung eines kommerziellen UP-Harzes (LH4).

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g , befindet sich das Molekül-Netzwerk im eingefrorenen Zustand, dem sogenannten Glaszustand. Die miteinander verknüpften Makromoleküle sind steif und nahezu unbeweglich. Das Polymer besitzt die Konsistenz eines starren und spröden Festkörpers, da in diesem Bereich $G' > G''$ liegt. Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g setzt eine beginnende Erweichung des Materials ein, wodurch es flexibler wird. Aufgrund des Netzwerkcharakters von Duromeren, kann das Polymer nicht aufschmelzen werden, es besitzt den Charakter eines mehr oder weniger flexiblen, weichen oder steifen Festkörpers. Im gesamten Temperaturbereich gilt generell $G' > G''$, wodurch das Polymer selbst bei hoher Temperatur kein Flüssigkeitsverhalten aufweist. UP-Harze werden üblicherweise unterhalb ihrer Glastemperatur eingesetzt, weshalb die Glasübergangstemperatur ein limitierendes Merkmal für die Einsatzmöglichkeiten der Harze ist. Weiterführend kann die thermische und mechanische Belastung in einem definierten Bereich

durch einen sogenannten Cyclen-Test betrachtet werden. Hierbei wird dem ausgehärteten Prüfkörper ein bestimmter Stress in einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt. Dabei wird der Prüfkörper unter Oszillation mit einer Deformation von 0,01% konstant mit 3,5 K/min auf 120°C erhitzt und anschließend auf 20°C abgekühlt. Dieser Zyklus wird mehrfach hintereinander durchlaufen, um Nachhärtungsprozesse zu betrachten, sowie Veränderungen des Prüfkörpers, wie zum Beispiel Zersetzung, die sich mechanisch äußert.

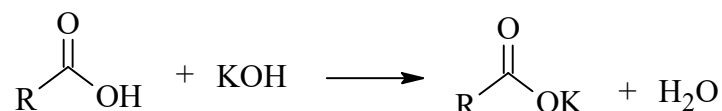
3.4.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die IR-Spektroskopie ist ein Verfahren zur Molekülspektroskopie und der chemischen Analyse und dient der Strukturaufklärung. Durch das Aufnehmen von Spektren der Zwischenproben einer Synthese kann der Reaktionsverlauf in regelmäßigen Abständen verfolgt werden. Anhand der detektierten Schwingungen, können Aussagen getroffen werden, ob sich die charakteristischen Banden für die funktionellen Gruppen der Edukte, also die Valenzschwingungen der Carboxyl- ($3.200 - 2.400 \text{ cm}^{-1}$) und Hydroxylgruppen ($3.700 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$), verringert haben und ob eine Esterbildung (Valenzschwingung zwischen $1.300 - 1.020 \text{ cm}^{-1}$) stattgefunden hat. Aus den Spektren ist weiterhin zu erkennen, ob Doppelbindungen im Produkt enthalten sind, beziehungsweise ob sie sich über die Reaktionszeit mit verbraucht haben oder unerwünschte Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die Ordelt-Reaktion, eingegangen sind. Hierbei reagiert eine Doppelbindung mit einer Alkoholfunktion und es resultiert eine charakteristische Valenzschwingungsbande für Ether ($1.300 - 1.020 \text{ cm}^{-1}$).^[114]

3.4.5 Endgruppen- und Doppelbindungsbestimmung

Die Bestimmung der funktionellen Gruppen (Hydroxyl- und Carboxygruppe sowie Doppelbindungen) ist erforderlich, um den Umsatz und den strukturellen Aufbau der synthetisierten Polyesterharze zu bestimmen. Weiterhin können anhand der ermittelten Doppelbindungszahl Aussagen über Nebenreaktionen an den Doppelbindungen getroffen werden, welche zu einem vergelten Produkt führen. Für die Art der Vergelung kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht. Vergelung kann durch Cyclisierungen, durch inter- bzw. intramolekulare Umesterung oder durch Addition an die Doppelbindung (Ordelt-Reaktion) hervorgerufen werden.^[176]

Die **Säurezahl** gibt an, wie viel mg KOH zur Neutralisation der Säuregruppen, die in einem Gramm Harz enthalten sind, benötigt wird. Die Bestimmung der Säurezahl wird nach der DIN EN ISO 2114:2000 durchgeführt. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen der Harzproben im Toluol/Ethanol-Gemisch (2:1) wird stattdessen Tetrahydrofuran/Methanol (1:1) als Lösungsmittelgemisch verwendet. Die Probe wird im Lösemittelgemisch gelöst und mit einer 0,1 M ethanolischen Kaliumhydroxydlösung bis zum Umschlagpunkt potentiometrisch titriert:

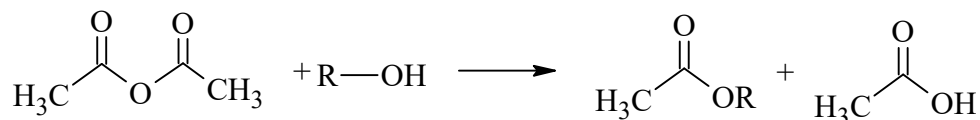


Die Berechnung der Säurezahl erfolgt nach folgender Formel:

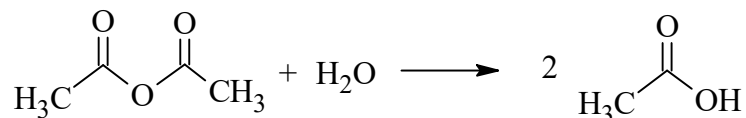
$$AV = \frac{M(\text{KOH}) \cdot (V(\text{KOH}) - V(\text{Blindwert})) \cdot c(\text{KOH})}{m(\text{Probe})}$$

Dabei ist AV die Säurezahl (Acid Volume) mit der Einheit mg KOH /g Probe, M ist die Molmasse von KOH, V ist jeweils das Volumen der verbrauchten KOH-Lösung beziehungsweise des Blindwertes und c ist die Konzentration der KOH-Lösung.

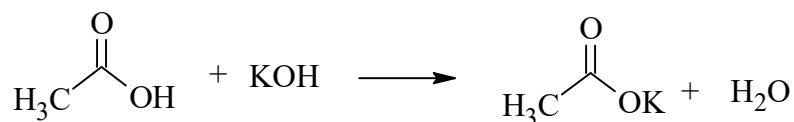
Die Bestimmung der **Hydroxylzahl** wird nach Heidel, Dittmann und Stürzenhofecker Methode B der „Bestimmung von Hydroxylzahlen in ungesättigten Polyesterharzen“^[42] durchgeführt. Für die Analyse wird die Harzprobe in 1 mL Ethylacetat gelöst und anschließend mit 1 mL Acetylierungsreagenz umgesetzt. Die Probe wird in gasdicht verschlossenen Kolben für 25 Minuten bei einer Temperatur von 50°C im Schüttelwasserbad acetyliert:



Nach Abkühlen der Probe wird das überschüssige Acetanhydrid aus dem Acetylierungsreagenz durch Zugabe von 0,4 mL Wasser und 2 mL Pyridin/Wasser-Gemisch im Verhältnis 3:1 hydrolysiert:



Anschließend wird die Probe für 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen und nach Zugabe von 30 mL n-Butanol/Toluol-Gemischs im Verhältnis 2:1 wird die entstandene Essigsäure mit 0,5 M ethanolischer Kaliumhydroxyldlösung potentiometrisch zurücktitriert:

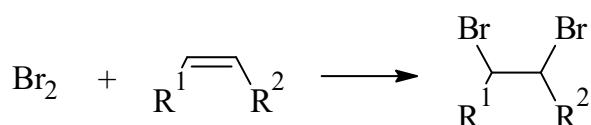


Die Berechnung der Hydroxylzahl erfolgt nach folgender Formel:

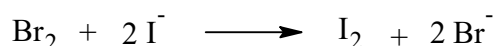
$$\text{OHZ} = \frac{M(\text{KOH}) \cdot (V(\text{Blindwert}) - V(\text{KOH})) \cdot c(\text{KOH})}{m(\text{Probe})} + AV$$

Dabei ist OHZ die Hydroxylzahl mit der Einheit mg KOH /g Probe.

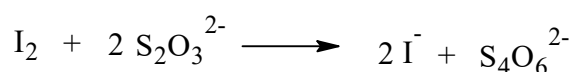
Die Bestimmung der Iodzahl (Doppelbindungszahl, DBZ) wird nach der Methode von Kaufmann^[177] durchgeführt. Dabei ist der Reaktionsmechanismus eine Additionsreaktion der Doppelbindungen aus der Itaconsäure mit Brom. Aufgrund der geringeren Reaktivität der Doppelbindung im UP-Harzprodukt wird die Reaktionszeit von 30 Minuten auf 72 Stunden heraufgesetzt. Für die Analyse wird die Probe in 10 mL Chloroform gelöst und mit 25 mL Bromlösung versetzt. Für die Herstellung der Bromlösung werden 250 mL Methanol, 35,7 g getrocknetes Natriumbromid und 4,1 g Brom benötigt. Der Kolben wird dicht verschlossen und die Probe 3 Tage unter Lichtausschluss gerührt. Es erfolgt die Addition von Brom an die Doppelbindungen:



Nach Zugabe von 15 mL 10%iger Kaliumiodid-Lösung wird überschüssiges Brom zu Bromid reduziert und das hinzugefügte Iodid wird zu Iod oxidiert:



Das gebildete Iod (I) wird mit Natriumthiosulfat-Lösung (NaTS) konduktometrisch titriert:



Die Berechnung der Iod-zahl erfolgt nach folgender Formel:

$$Iod - Zahl = \frac{M(I) \cdot (V(Blindwert) - V(NaTS)) \cdot c(NaTS)}{m(Probe)}$$

Dabei entspricht die Iod-Zahl der Doppelbindungszahl und trägt die Einheit mg (Iod)/g (Probe).

Die Säurezahlen der konventionellen UP-Harze befinden sich in einem Bereich zwischen 10 und 50 mg/g Harzprobe. Die Hydroxylzahlen werden nicht angegeben, da deren Bestimmung aufgrund von Additiven und Füllstoffen erschwert beziehungsweise verfälscht wird. Die Doppelbindungszahlen von konventionellen UP-Harzen liegen zwischen 600 - 1.300 mg/g Harzprobe. Dabei besitzt die reine Polyesterharz-Komponente eine niedrigere Doppelbindungszahl, welche durch das zugesetzte Styrol stark erhöht wird. Reines Styrol weist eine Doppelbindungszahl von 2.437 mg/g auf. Dimethylitaconat, welches das Styrol als Reaktivverdünner ersetzen könnte, besitzt eine Doppelbindungszahl von 1.605 mg/g.

3.4.6 Gaschromatographie (GC)

Mittels Gaschromatographie (GC) werden die synthetisierten Reaktivverdünner bezüglich ihres Restmonomergehalts untersucht. Restmonomere in UP-Harzen sind ungünstig, da sie aufgrund ihrer Flüchtigkeit zu unerwünschten Emissionen führen und die mechanischen Eigenschaften ausgehärteter Produkte beeinflussen können. Für die gaschromatographischen Messungen wurde als mobile Phase Helium verwendet, was bedeutet, dass die zu analysierende Probe ebenfalls gasförmig vorliegen muss, um auf die Trennsäule (DB-5-Säule als feste Phase) zu gelangen. Alkohole und Carbonsäuren müssen vor der Messung mit N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) derivatisiert werden, um die Polarität zu senken. Die Detektion erfolgt über einen Flammenionisationsdetektor.

Für die Analyse der synthetisierten Reaktivverdünner wurde folgende Methode entwickelt: Von dem Reaktivverdünner wird eine Probe mit der Konzentration von 2 g/L in Aceton hergestellt. Von dieser Probe werden 400µL in ein Vial gegeben und mit 200µL Bernsteinsäure als internem Standard versetzt. Anschließend wird das Aceton entfernt. Zur Probe werden jeweils 0,05 mL Pyridin und N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) als Silylierungsreagenz hinzugegeben. Die Derivatisierung erfolgt für 1 Stunde bei Raumtemperatur. Bei der Derivatisierung werden Die Hydroxyl- und Carboxylendgruppen

des Produkts silyliert, wodurch sie hydrophober gemacht werden und sich der Siedepunkt erniedrigt. Anschließend werden 700 μL Hexan und 200 μL Chloroform hinzugefügt und zur vollständigen Reaktion eine weitere Stunde stehen gelassen. Die derivatisierten Proben werden mit einem Gaschromatograph gemessen. Ergänzende Methodendetails befinden sich in Kapitel 7.2.

3.4.7 Rheometrische Betrachtung der Gelpunktbildung zur Aushärtung

Mit den rheometrischen Methoden lässt sich ebenfalls die Aushärtung von Polyesterharzen zur Bestimmung der Härtungskinetik beobachten. Für die Analyse des Aushärtungsverhaltens wird das UP-Harz zunächst mit 2 Gew% Cobalt-Beschleuniger vorbeschleunigt und unmittelbar nach Zugabe der 2 Gew% MEKP-Härter werden rheometrische Oszillationsversuche durchgeführt. Während der Messungen werden Speichermodul G' , Verlustmodul G'' sowie die $\tan\delta$ -Kurve aufgezeichnet. Bei der Gel-Bildung zeigt eine Probe zu Beginn meist $G'' > G'$ (Flüssigkeitscharakter). Mit fortschreitender Zeit geht sie in den Gel-Zustand mit $G' > G''$ (Gel- oder Feststoffcharakter) über. Der Zeitpunkt am Schnittpunkt der Kurven von G' und G'' markiert den Sol-/Gel-Übergangspunkt (Gel-Punkt). Zu diesem Zeitpunkt ist $G' = G''$ beziehungsweise $\tan\delta = G''/G' = 1$. Abbildung 32 zeigt schematisch die Verläufe der Moduln und der $\tan\delta$ -Kurve.^[172, 173]

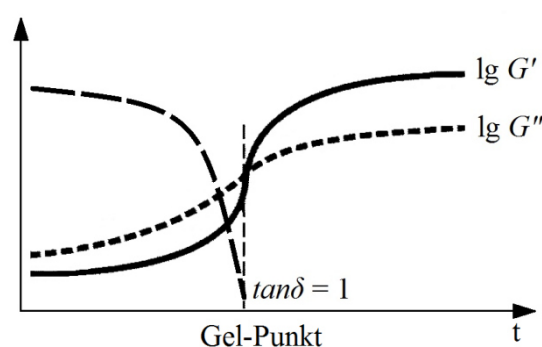


Abbildung 32: Zeitabhängige Aushärtung, schematisch.

Um ein vollständiges Aushärten der Proben zu vermeiden, zur Schonung der Geometrien, werden die Messungen bei einem $\tan\delta$ -Wert von 0,9 abgebrochen. Die Aushärtungstemperatur, sowie die resultierende Gel-Zeit limitieren die Anwendungspotentiale der Produkte. Findet die Aushärtung eines UP-Harzen lediglich unter Hitzezufuhr statt, oder ist die Gel-Zeit zu lang, ist dieses Produkt für Anwendungen wie zum Beispiel im Heim- und

Hobbysektor weniger geeignet. Für industrielle Anwendungen ist eine Aushärtung bei erhöhter Temperatur möglich.

3.4.8 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Materialien definieren und limitieren deren potentielle Anwendungsbereiche. Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften muss das flüssige UP-Harz zum festen Duomer in Prüfkörperform hergestellt werden. Für die Herstellung der stäbchenförmigen und knochenförmigen Prüfkörper (Abbildung 33) wurde eine Gießform aus Silikon in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2^[178]



Abbildung 33: stäbchenförmiger und knochenförmiger Prüfkörper in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2

hergestellt. Für die Aushärtung des synthetisierten UP-Harzes wurde es mit 2 Gew% Cobaltoktoat-Beschleuniger vorbeschleunigt und mit 2 Gew% MEKP-Härter für 3 Tage bei 60°C ausgehärtet. Nach dem Entformen der Prüfkörper wurden diese für weitere zwei Tage bei 60°C nachgehärtet. Die Prüfkörper wurden mit einer Materialprüfmaschine der Firma Zwick/Roell aus Ulm untersucht. Dabei wurden zerstörende Zugversuche (DIN 53455^[179] und DIN EN ISO 527^[180]) und Biegeversuche (DIN 53452^[181] und DIN EN ISO 178^[182]) in Anlehnung an bestehende Prüfnormen durchgeführt, bei denen die Dehnung und die Kraft bis zum Bruch gemessen wurde. Hieraus wurden Zugfestigkeit, Bruchdehnung sowie Biegefestigkeit und -modul ermittelt. Weitere Methodendetails befinden sich in Kapitel 7.2.

3.5 Theorie zu Struktur-Wirkungsbeziehungen

Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Arrhenius-Beziehung)

Die Viskosität einer Substanz zeigt eine Abhängigkeit zur Temperatur, bei der die Viskosität beim erwärmen der Probe in den meisten Fällen abnimmt. Hierbei besitzen hochviskose Substanzen eine stärkere Temperaturabhängigkeit als niederviskose Materialien. Für die

Messung des temperaturabhängigen Fließverhaltens der Messprobe, ist die Ermittlung der Erweichungs- oder Schmelztemperatur von besonderem Interesse.

Ein theoretischer Verlauf der Viskosität über die Temperatur ist in Abbildung 34 schematisch dargestellt. Beim Abkühlvorgang wird die

Erstarrungstemperatur bestimmt, im Falle von kristallbildenden Substanzen ist es die Kristallisationstemperatur und bei Wasser wird

die ermittelte Temperatur als Gefrierpunkt bezeichnet. In Abbildung 35 ist schematisch eine

temperaturabhängige Viskositätskurve einer aushärtenden Substanz abgebildet. In den meisten Fällen weist die $\eta(T)$ -Kurve ein

Viskositätsminimum η_{\min} auf. Dieser Punkt gibt die Erweichungs- oder Schmelztemperatur an.

Die Gel-Temperatur (oder der Gelpunkt) ist erreicht, wenn die Viskosität angestiegen ist.^[172]

Arrhenius entwickelte ein Modell für die kinetische Aktivität bei chemischen Prozessen und führte eine „Aktivierungskonstante“ ein.

Die η/T -Funktion der Arrhenius-Beziehung beschreibt die Viskositätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur.^[172, 183]

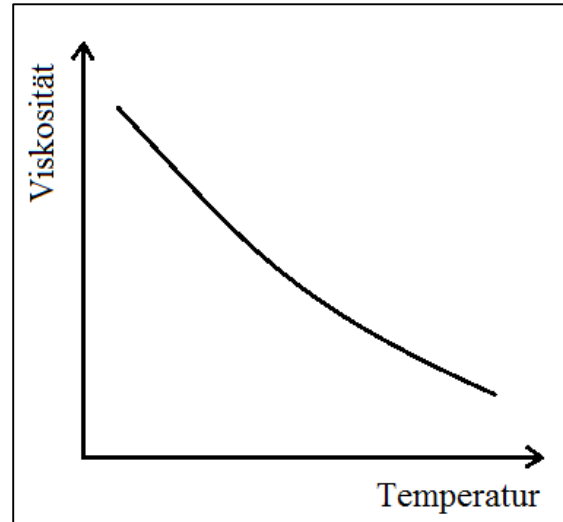


Abbildung 34: Allgemeine Viskositäts-Temperaturkurve bei Erweichung.^[172]

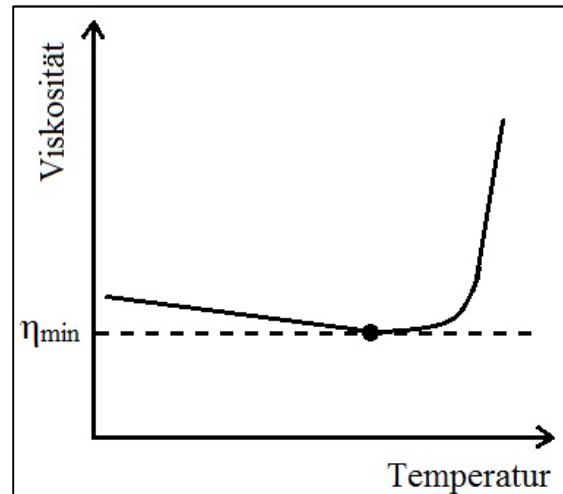


Abbildung 35: Allgemeine Viskositäts-Temperaturkurve bei Gelierung, Aushärtung oder Vernetzung.^[172]

Nach Arrhenius beschreibt die Fließaktivierungsenergie E_A (aus Gleichung 20) diejenige Energiemenge die von den Molekülen benötigt wird, um sich bei einer spezifischen

Temperatur gegen die Reibungskräfte von benachbarten Molekülen bewegen zu können. Der innere Fließwiderstand muss überwunden werden, was ein Überschreiten der materialspezifischen Energiegrenze (Potenzialschwelle) erfordert.^[172]

Bei Produkten mit vergleichsweise höheren Viskositäten im Vergleich zu den handelsüblichen Harzprodukten, kann die Abhängigkeit der Viskosität zur Temperatur ausgenutzt werden, um die Verarbeitbarkeit anwendungsnah zu optimieren. Aus der Arrhenius-Gleichung ist ersichtlich, wie die Viskosität mit der Temperatur einhergeht:

$$\eta_0 = A \exp\left[\frac{E_A}{R \cdot T}\right] \quad (20)$$

Die Viskosität sinkt mit steigender Temperatur. Die Fließaktivierungsenergie ist demnach ein Maß dafür, wie stark sich die Viskosität mit der Temperatur ändert. Aus der Arrhenius-Gleichung (Gl. 20) mit der Temperatur T in [K], einer Materialkonstanten A [Pa·s] und der universellen Gaskonstante R = 8,314 [J/(mol·K)] ergibt sich nach Umstellen der Gleichung 20 zu Gleichung 21 die Fließaktivierungsenergie E_A [J/mol]:^[172, 184]

$$E_A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\eta_0}{A}\right) \quad \left[\frac{J}{mol}\right] \quad (21)$$

Die Viskositätsabsenkung bei Temperaturerhöhung ist demnach umso stärker, je größer der numerische Wert der Fließaktivierungsenergie ist. Durch die Messung der Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen und die Berechnung der Fließaktivierungsenergien unterschiedlicher UP-Harze können deren optimale Verarbeitungstemperaturen ermittelt werden.

Die Fließaktivierungsenergien für Polymere liegen zwischen 20 und 140 kJ/mol. In Tabelle 3 sind einige Beispiele für Fließaktivierungsenergien zusammengefasst.

Tabelle 3: Fließaktivierungsenergien bekannter Polymere; * Werte bei Scherrate: 10s^{-1} .

Polymer	Struktur	Fließaktivierungsenergie [kJ/mol]	
		Literatur	gemessen
High-density Polyethylen (HDPE)	linear	26 ^[185]	12
Linear-low-density Polyethylen (LLDPE)	linear	33 ^[185]	
Polypropylen (PP; isotaktisch)	linear	38-44 ^[186, 187]	38
Polybutylenterephthalat (PBTB)	linear	47 ^[188]	
Low-density Polyethylen (LDPE)	linear	58 ^[185]	48
Polyisobutylen (PIB)	linear	66 ^[189]	55
Polyethylenterephthalat (PET)	linear	56-69 ^[190]	
Boltorn H20 (Mw=2100 g/mol)	hyperverzw.	132* ^[191]	
Boltorn H30 (Mw=3500 g/mol)	hyperverzw.	140* ^[191]	
Boltorn H40 (Mw=5100 g/mol)	hyperverzw.	102* ^[191]	98*
Boltorn H50 (Mw=7500 g/mol)	hyperverzw.	92* ^[191]	

Die Tabelle zeigt, dass die Fließaktivierungsenergien strukturabhängig sind. Innerhalb des Bereichs der Polyolefine nimmt die Fließaktivierungsenergie mit zunehmender Menge und Stärke der Langkettenverzweigungen von 26 kJ/mol bis 58 kJ/mol zu. Weiterhin nimmt die Fließaktivierungsenergie für Polyester zu. Generell sind die Fließaktivierungsenergien für lineare Polymere geringer (ca. bis 60 kJ/mol) als für die hyperverzweigten Strukturen (70 kJ/mol bis ca. 140 kJ/mol^[191]). Dies bedeutet für die Verarbeitbarkeit, dass bei Polyesterharzen mit hyperverzweigter Struktur mehr Energie dem System zugefügt werden muss, damit die Viskosität sinkt, als bei linearen Polyestern. Zur Ermittlung der Fließaktivierungsenergie dient die graphische Auftragung. In einem halb-logarithmischen Diagramm wird der natürliche Logarithmus (ln) der Viskosität über die reziproke Temperatur in Kelvin ($1/T$) aufgetragen und sollte eine lineare Abhängigkeit zeigen (s. Beispiel im Anhang).

Kapitel 4

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel stehen die Etablierung der erforderlichen Analytik, die Synthese von biobasierten UP-Harzen sowie die Herstellung eines Reaktivverdünners im Vordergrund. Zunächst wurden konventionelle UP-Harze umfassend untersucht, um Zielparameter zu identifizieren, welche das entwickelte biobasierte Produkt aufweisen soll. Reaktivverdünner sind bis zu 60% in UP-Harzformulierungen enthalten. Aufgrund der von ihnen verursachten Umweltbelastungen sind UP-Harze umstritten, da die derzeit viel verwendeten Reaktivverdünnerkomponenten ein großes toxikologisches und ökologisches Schadpotential besitzen. Daher sollen niedrigviskose Polyester aus Itaconsäure und Alkoholkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen als Alternativen zu den bisherigen umweltbelastenden Reaktivverdünnern hergestellt und verglichen werden. Zur Synthese von verzweigten UP-Harzen wird Itaconsäure verwendet, welche mit Trimethylolpropan (TMP), Glycerin, Diglycerin und Pentaerythrit umgesetzt werden soll. Dabei dient die Synthese mit TPM lediglich der Überprüfung, ob sich Itaconsäure als Monomerbaustein eignet. Zur Herstellung von biobasierten Produkten dienen Glycerin, Diglycerin sowie Pentaerythrit. Die Reaktionsführung wurde hauptsächlich in einer Schmelzpolymerisationskondensation und zu testzwecken auch in Lösung als azeotrope Veresterung durchgeführt und verglichen. Ziel der Reaktionsführung ist die Überprüfung, ob Gelierung während der Reaktion vermieden werden kann. Weiterhin wurden verschiedene Katalysatoren getestet (*p*-Toluolsulfonsäure, Tetraäthyltitanat, Dibutylzinnoxid und Zinkoxalatdihydrat), um herauszufinden, welcher der geeignetste Katalysator für diese Reaktionen ist. Die synthetisierten Produkte wurden umfassend untersucht. Ziel ist es ein geeignetes Produkt zu entwickeln, dass sich im Bereich der definierten Zielparameter bezüglich der flüssigen Eigenschaften befindet, um weiterführend von diesem Produkt die Aushärtungseigenschaften sowie die mechanischen Eigenschaften zu

untersuchen. Weiterhin wird die Synthese eines neuartigen Kernmoleküls Citronensäure und 1,3-Propandiol beschrieben.

4.1 Analyse und Eigenschaften konventioneller UP-Harze

Für die Analyse der Produkteigenschaften von handelsüblichen UP-Harzen wurden verschiedene analytische Methoden etabliert und verwendet. Zur Bestimmung der Viskosität und der Härtingszeiten wurden rheometrische Messungen durchgeführt, die Säurezahl und die Doppelbindungsichte wurden titrimetrisch ermittelt. Für die Analyse der mechanischen Eigenschaften, wie Zug- und Biegefestigkeit, Bruchdehnung sowie Biegemodul, von den Produkten wurden mit einer Materialprüfmaschine bestimmt. Die analysierten Produkte wurden so ausgewählt, dass unterschiedliche Anwendungsbereiche, zum Beispiel für Industrie sowie für den Heim- und Hobbysektor, abgedeckt sind. In der Tabelle 4 sind die untersuchten handelsüblichen UP-Harze erfasst.

Tabelle 4: Auswahl konventioneller ungesättigter UP-Harze.

Harz	Hersteller / Vertrieb	Abkürzung
GTS	Viscovoss	LH1
PTL	vonCorvin	LH2
VIAPAL 223	Behnke Bootsservice	LH3
Palatal U 570 TV-01 V	Büfa	LH4
KR	Viscovoss	LH5
Polyester-Harz	Nigrin	LH6
Prestolith special Polyesterharz	Presto	LH7
N 55S	Viscovoss	GH1
Synolite 0328-A-1	Synolite	GH2
Streichspachtel	Airo	SSP1
Disitron	Polynt	TC1

Es wurden Reparatur- und Laminierharze (LH), Gießharze (GH), ein Streichspachtel (SSP) sowie ein Topcoat (TC) untersucht und charakterisiert. In die folgende Tabelle 5 sind die ausgewählten UP-Harze mit ihren Anwendungsbereichen und ihrer Zusammensetzung aufgelistet.

Tabelle 5: Anwendung und Zusammensetzung der gewählten konventionellen UP-Harze.

Harz	Anwendung	Basis	Beschleuniger	Härter	Farbe
LH1	Lamine, Konservierung	<i>o</i> -Phthalsäure	Co-Salz	MEKP (0,6-2%)	farblos
LH2	Lamine, Surfboards, Beschichtungen	<i>o</i> -Phthalsäure	Co-Salz	MEKP (1-3%)	farblos
LH3	Bootsbau, Bootsreparatur	n.a.	Co-Salz	MEKP (0,5-3%)	hellblau
LH4	Formteile, Lamine	<i>o</i> -Phthalsäure	n. a.	MEKP	türkis
GH1	Transparente Formteile und Beschichtungen	<i>o</i> -Phthalsäure	unbeschleunigt	MEKP	farblos
GH2	Einbettungen, Lamine	<i>o</i> -Phthalsäure	Co-Salz	MEKP (1-2%)	farblos
TC1	Beschichtungen	<i>o</i> -Phthalsäure	unbeschleunigt	MEKP	farblos
LH5	Kleine Reparaturen	<i>o</i> -Phthalsäure	Aminbeschleuniger	BPO (2-3%)	bräunlich
LH6	Autoreparatur	n.a.	1,1'-(<i>p</i> -Tolylimino)-dipropan-2-ol	BPO (2%)	hellbraun
LH7	Rohrreparatur, Kfz, Boote, Haushalt, Garten	n.a.	n.a.	BPO (2-4%)	Honig-farben
SSP1	Autoreparatur, Maschinenbau	n.a.	n.a.	BPO	hellgrün

Anmerkung 1: n. a. = nicht angegeben; BPO = Dibenzoylperoxid; MEKP = Methyläthylketonperoxid

Die flüssigen UP-Harzprodukte werden mit einem abgestimmten Beschleuniger / Härtersystem zum Duroplast ausgehärtet. Es gibt zwei verschiedene Beschleuniger / Härtersysteme, die üblicherweise verwendet werden. Gebräuchlich ist ein Beschleuniger auf

Basis eines Cobalt-Salzes, zum Beispiel Cobalthexanoat und der dazugehörigen Härterkomponente, Methylethylketonperoxid (MEKP). Wird dieses System verwendet, werden Topfzeiten von 15 - 50 Minuten erzielt.

Ein weiteres gebräuchliches Beschleuniger / Härtersystem besteht aus einem aminbasierten Beschleuniger, zum Beispiel *N, N*-Dimethylanilin und dem dazugehörigen Dibenzoylperoxid-Härter (BPO). Bei diesem Härtungssystem werden die Topfzeiten auf 5 - 10 Minuten verringert. Es gibt auch UP-Harzprodukte, die nicht vorbeschleunigt sind, was bedeutet, dass der Anwender die Vorbeschleunigung mit der entsprechenden Beschleunigerkomponente vornehmen muss.

In der folgenden Tabelle 6 sind weitere Eigenschaften der handelsüblichen UP-Harze aufgelistet (in eckigen Klammern Herstellerangaben) und werden mit den selbst ermittelten Werten (ohne Klammern) verglichen. Die Herstellerangaben zur Viskosität beziehen sich meist auf die dynamische Viskosität ohne Angabe der dazugehörigen Scherrate. Dies führt dazu, dass die experimentell bestimmten Werte (Ruhescherviskosität) etwas von den Herstellerangaben abweichen. Dennoch stimmen die ermittelten Werte gut überein, was darauf zurückzuführen ist, dass die UP-Harze über weite Scherratenbereiche kein scherverdünnendes Fließverhalten aufweisen. Für den Streichspachtel SSP1 sowie für das Laminierharz LH4 können keine Ruhescherviskositäten ermittelt werden, da sie aufgrund von Füllstoffen und weiteren Zusätzen eine Fließgrenze besitzen.

Tabelle 6: Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze (Vergleich der Herstellerangaben mit experimentell bestimmten Werten).

Harz	Viskosität (20°C)	Styrol- gehalt	Topfzeit	Härtungs- zeit (20°C)	Säurezahl PAV / TAV	Doppel- bindungs- zahl
	[Pa·s]	[%]	[min]	[min]	[mg/g]	[mg/g]
LH1	1,23 [0,9]	- [35]	- [20-50] ^a	- [30-600]	19 / 20 [30]	-
LH2	0,27 [0,4]	- [40]	- [n. a.] ^a	- [n. a.]	20 / 23 [n. a.]	-
LH3	1,62 [0,7; 23°C]	- [35-37]	25-33 [25-35] ^a	28 [30]	17 / 18 [n. a.]	800
LH4	- [0,5; 23°C]	40 [42-45]	- [23-28] ^a	36 [n. a.]	- / 28 [n. a.]	1.280
GH1	0,52 [0,3]	- [40-42]	- [n. a.] ^a	- [n. a.]	20 / 22 [n. a.]	1.200
GH2	0,69 [0,5]	- [34-38]	15-20 [n. a.] ^a	30 [19-57]	16 / 19 [12-18]	970
TC1	8,6 [1,1; 25°C]	24 [25-29]	9 [6-10] ^a	- [20-32]	- [16-23]	-
LH5	0,85 [0,9]	- [35]	- [7] ^b	45 [n. a.]	- [n. a.]	-
LH6	4,17 [>0,25]	- [25-50]	- [5-6] ^b	- [30]	21 / 24 [n. a.]	940
LH7	0,42 [n. a.]	- [25-50]	6-9 [10] ^b	45 [40]	12 / 17 [n. a.]	1.260
SSP1	- [0,7-17,0]	- [10-20]	- [5-8] ^b	- [n. a.]	5 / 7 [n. a.]	720
LH4 -S (styrolreduziert)	13.000	<5	-	-	-	-
TC1 -S (styrolreduziert)	11.640	<5	-	-	-	-

Anmerkung 2: Herstellerwerte in []; PAV = partielle Säurezahl; TAV = Gesamtsäurezahl, n. a. = nicht angegeben; a: MEKP-Härtungssystem; b: BPO-Härtungssystem

Die Topfzeit entspricht der Verarbeitungszeit des Produkts und ist somit das Zeitfenster, in dem das Material appliziert und verarbeitet werden kann. Innerhalb dieser Zeit ist die Vernetzungsreaktion noch nicht so stark fortgeschritten, sodass das Fließverhalten und das Adhäsionsvermögen auf Oberflächen zu stark beeinträchtigt sind. Die Gelierzeit schließt sich oftmals direkt an die Topfzeit an und definiert somit auch das Ende des Verarbeitungsfensters.

Bei Erreichen des Gelpunkts ist keine Verarbeitung mehr möglich. Die endgültige Aushärtung ist die vollendete chemische Vernetzungsreaktion, wodurch das Produkt seine harten und festen Eigenschaften besitzt. Mit BPO als Härterkomponente sind die Topfzeiten von 5 bis 10 Minuten sehr kurz. Wird das Härtingssystem mit einem Cobaltsalz als Beschleuniger und MEKP als Härter verwendet, verlängert sich die Topfzeit laut Hersteller auf 15 bis 50 Minuten. Die rheometrisch bestimmten Härtingszeiten liegen zwischen 28 und 45 Minuten und stimmen mit den Herstellerangaben sehr gut überein. Die titrimetrisch ermittelten Säurezahlen (PAV/TAV) liegen zwischen 12 und 28 mg/g und passen ebenfalls zu den Angaben der Hersteller, soweit sie angegeben wurden. Die Doppelbindungszahl ist abhängig vom Gehalt an Styrol. Wenn zum Beispiel in 1 g Harz 40% Styrol enthalten sind, kann eine Doppelbindungszahl allein für die Styrolkomponente von 970 mg/g berechnet werden. Sind nur 10% Styrol im Harzprodukt enthalten, so beträgt die Doppelbindungszahl für die Styrolkomponente 243 mg/g. Für UP-Harzprodukte mit einem geringen Styrolanteil wurden Doppelbindungszahlen ab 700 mg/g ermittelt und für Harze mit einem hohen Gehalt an Styrol (ca. 40%) wurden Werte über 1.200 mg/g erhalten (vgl. Tabelle 6). Für die Viskositäten wurden bei 20°C sehr geringe Werte von ca. 0,3 Pa·s bis 9 Pa·s rheologisch ermittelt, welche für UP-Harze üblich sind und vergleichbar zu den Angaben der Hersteller ist.

Weiterhin wurden mittels DMTA-Messungen Glasübergangstemperaturen einiger Harze gemessen. Die Grenzen bilden das Laminierharz LH4 mit einer Glasübergangstemperatur von 116°C und der Topcoat TC1 mit einem Wert von 54°C. Eine weitere wichtige Eigenschaft für UP-Harze ist die Molmasse. Typische gewichtsmittlere Molmassen für UP-Harze liegen oberhalb von 1000 g/mol. Zum Beispiel besitzt das Gießharz GH2 eine Molmasse von 2.770 g/mol und das LH4 eine Molmasse von 3.100 g/mol.

Weiterführend zu den handelsüblichen Harzen wurden in Tabelle 6 zusätzlich zwei UP-Harze aufgenommen, denen mittels Trocknung im Vakuum ein Großteil des Reaktivverdünners (Styrol) entfernt wurde. Das Laminierharz LH4 enthält 42 - 45 Gew% Styrol und hat bei einer Scherrate von 10 s^{-1} eine Viskosität von 0,75 Pa·s. Nach Entfernen von 40 Gew% Styrol besitzt das UP-Harz LH4-S eine Viskosität von 13.000 Pa·s. Der Topcoat TC1 enthält 25 - 29 Gew% Styrol und hat eine Viskosität von 8,6 Pa·s. Nach Abzug von 24 Gew% Styrol weist das Harz TC1-S eine Viskosität von 11.640 Pa·s auf. Der Reaktivverdünner Styrol besitzt demnach einen sehr starken viskositätserniedrigenden Einfluss.

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der handelsüblichen UP-Harze, wurden diese nach Anleitung der Hersteller bei Raumtemperatur mit 2% des entsprechenden Härters ausgehärtet und für 3 Tage bei 60°C nachgehärtet. Anschließend wurden die festen Prüfkörper

in einer Materialprüfmaschine untersucht. Es wurden zerstörende Biege- (DIN 53452) und Zugversuche (DIN 53455) durchgeführt, bei denen die Dehnung und die Kraft bis zum Bruch gemessen wurden. In der folgenden Tabelle sind die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten UP-Harze aufgelistet und die experimentell bestimmten Werte werden mit den Herstellerangaben (in eckigen Klammern) verglichen.

Tabelle 7: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze von Herstellerangaben mit den experimentell bestimmten Werten.

Harz	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [MPa]	Biegemodul [MPa]
LH1	41 ± 1 [55]	$5,0 \pm 0,2$ [n. a.]	103 ± 5 [90]	2.930 ± 76 [3.500]
LH2	52 ± 3 [n. a.]	$4,2 \pm 0,1$ [n. a.]	91 ± 19 [n. a.]	3.850 ± 400 [n. a.]
LH3	46 ± 6 [55]	$6,0 \pm 1,0$ [2,5]	95 ± 10 [90]	2.920 ± 110 [3.500]
LH4	33 ± 4 [80]	$1,8 \pm 0,3$ [2,4]	72 ± 2 [150]	7.540 ± 600 [4.500]
GH2	52 ± 5 [56]	$5,4 \pm 0,7$ [1,6]	104 ± 12 [83]	2.510 ± 110 [4.100]
TC1	12 ± 1 [10]	$30,7 \pm 6,8$ [60]	13 ± 2 [n. a.]	890 ± 60 [n. a.]
LH6	25 ± 4 [n. a.]	$1,9 \pm 0,2$ [n. a.]	57 ± 1 [n. a.]	4.050 ± 540 [n. a.]
LH7	59 ± 8 [n. a.]	$4,9 \pm 0,9$ [n. a.]	105 ± 8 [n. a.]	2.900 ± 330 [n. a.]
SSP1	30 ± 2 [n. a.]	$3,2 \pm 0,7$ [n. a.]	59 ± 6 [n. a.]	5.870 ± 690 [n. a.]

Anmerkung 3: Herstellerwerte in []; n. a. = nicht angegeben

Aus Tabelle 7 geht hervor, dass die Harze Zugfestigkeiten von 25 – 59 MPa erreichen und liegen damit zum Teil im Bereich der Herstellerangaben und zum Teil etwas darunter. Die Bruchdehnungen liegen zwischen 1 und 6% und sind teilweise etwas höher als die Herstellerangaben. Aus dem 3-Punkt-Biegeversuch können die Biegefestigkeit und der Biegemodul bestimmt werden und befinden sich zwischen 57 und 105 MPa für die Biegefestigkeit beziehungsweise zwischen 2.510 und 7.540 MPa für die Moduln. Auffällig ist das Harz TC1, welches generell niedrigere mechanische Eigenschaften ausweist, dafür aber

sehr flexibel ist, was in einem höheren Wert für die Bruchdehnung von 30,7% resultiert. Die Zugfestigkeit und die Biegefestigkeit erreichen einen Wert von 12 MPa bzw. 13 MPa und das Biegemodul erreicht einen geringen Wert von 890 MPa. Generell stimmen die experimentell ermittelten Werte mit den Herstellerangaben überein, teilweise weichen sie ab.

4.1.1 Zielparameter

Basierend auf den ermittelten Daten und Kennwerten der handelsüblichen UP-Harze, wurden folgende Zielparameter für die Entwicklung biobasierter Polymere definiert (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Abgeleitete Zielparameter aus der Analyse von kommerziellen UP-Harzen.

Zielparameter	Wert	Einheit	Anmerkung	
Viskosität	< 100	Pa·s	bei 20-100°C	Eigenschaften flüssiges Harz
Molmasse (M_w)	1.000 – 5.000	g/mol		
Säurezahl	< 100	mg/g		
Doppelbindungszahl	700 – 1.300	mg/g		
Topfzeit (Gelpunkt)	10 - 60	min	bei max. 60°C	Härtungs- verhalten
Härtungszeit	120	min	bei max. 60°C	
Glasübergangstemperatur	50 - 120	°C		Eigenschaften ausgehärtetes Harz
Zugfestigkeit	> 20	MPa		
Bruchdehnung	> 1	%		
Biegefestigkeit	> 60	MPa		
Biegemodul	> 2.500	MPa		

Das flüssige Harz sollte in einem Temperaturbereich von 20 – 100°C eine Viskosität unter 100 Pa·s besitzen, eine Molmasse zwischen 1.000 – 5.000 g/mol haben, eine Säurezahl von unter 100 mg/g und eine Doppelbindungszahl zwischen 700 – 1.300 mg/g aufweisen. Im ausgehärteten Zustand sollte das Harz bei 60°C den Gelpunkt innerhalb von 60 min erreichen und eine Glasübergangstemperatur zwischen 50 – 120°C besitzen. Für die Zugfestigkeit sollten Werte über 20 MPa angestrebt werden, die Bruchdehnung sollte über 1% liegen, die

Biegefestigkeit sollte größer als 60 MPa sein und für das Biegemodul sollten Werte von ca. 2.500 MPa erreicht werden. Wird ein Produkt mit Kenndaten in diesen Bereichen erhalten, so könnten Anwendungen in Industrie-, Bau- sowie Heim- und Hobbybereich in Betracht gezogen werden.

4.2 Entwicklung biobasierter Reaktivverdünner für UP-Harze

Dimethylitaconat ist kommerziell erhältlich, die Dialkylitaconate mit Ethanol, *iso*-Propanol und Butanol wurden synthetisiert. Für die Synthese eines Reaktivverdünners wurden zwei verschiedene Synthesemethoden durchgeführt. Die Alkohole Ethanol, *iso*-Propanol und *n*-Butanol wurden verwendet, da diese toxikologisch unbedenklich sind.

Methode A: Es werden 0,3 mol Itaconsäure mit der 3-fachen Menge des entsprechenden Alkohols umgesetzt (s. Tabelle 9, Abbildung 37). Die Edukte werden in ca. 100 mL Toluol gelöst, weiterhin werden *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator und 2-Methylhydrochinon als Inhibitor hinzugefügt. Diese Reaktionsmischung wird für 12 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel und der überschüssige Alkohol am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung des Rohprodukts wird eine Vakuumdestillation mit Vigreuxkolonne durchgeführt.

Methode B: Diese Variante wurde ausprobiert um zu testen, ob die Reaktionszeit verringert und auf das synthetische Lösemittel Toluol verzichtet werden kann. Hierfür erfolgt die Synthese in einer Apparatur nach Dean-Stark (Abbildung 36). Es werden 0,5 mol Itaconsäure und 5 mol des jeweiligen Alkohols (s. Tabelle 9, Abbildung 37) mit 0,05 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 5 Stunden unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss refluxiert. Anschließend wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rest des überschüssigen Alkohols wird unter vermindertem Druck bei 100 mbar und 45°C entfernt.

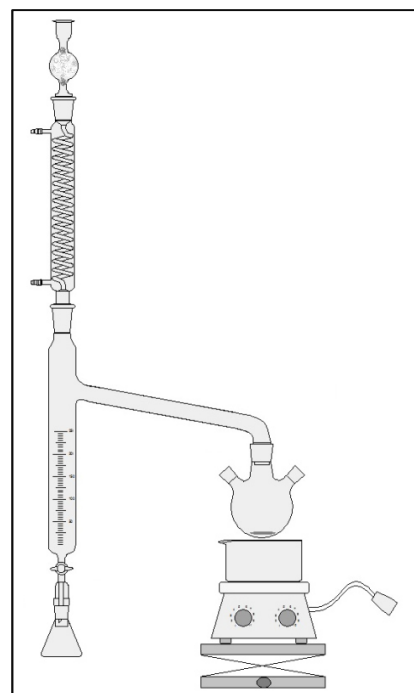


Abbildung 36: Methode B: Reaktionsapparatur nach Dean-Stark, schematisch.

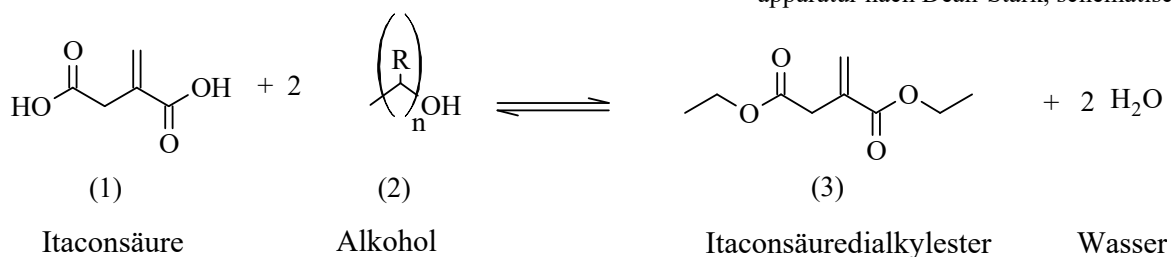


Abbildung 37: Reaktion von Itaconsäure mit einem Alkohol zum Dialkylitaconat.

Bei der Verwendung von Ethanol als Alkoholkomponente wird als Syntheseprodukt eine klare, leicht gelbe Flüssigkeit mit sehr geringer Viskosität von unter 1 Pa·s erhalten. Bei einer Raumtemperatur unter 30°C fällt das Produkt als weißer kristalliner Niederschlag aus. Die Gelbfärbung der Lösung bedeutet, dass noch Verunreinigungen oder Restmonomere enthalten sind, weshalb eine weitere Aufreinigung des Produkts mittels Vakuumdestillation, wie in Methode A, oder durch Kristallisation erforderlich ist.

Bei der Synthese von Itaconsäure mit *iso*-Propanol fand auf diesem Wege keine Reaktion statt. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde die Itaconsäure wieder zurück gewonnen. Vermutlich sind die Methylgruppen des *iso*-Propanols zu sperrig, wodurch die OH-Gruppe abgeschirmt wird, sodass diese nicht mit der Itaconsäure in Wechselwirkung treten kann. Demnach ist diese Synthesemethode ungeeignet für die Herstellung von Diisopropylitaconat (DⁱPI). Boskovic *et. al.* haben gezeigt, dass DⁱPI generell herstellbar ist. Hier wurde die Synthese in einer azeotropen Destillation als säurekatalytische Veresterung mit Itaconsäure und 2-Propanol durchgeführt. Das gebildete Nebenprodukt Wasser wurde azeotrop aus dem System entfernt. Aufgrund der hohen Löslichkeit von 2-Propanol in Wasser ist es notwendig Alkohol im Überschuss hinzuzufügen. Als Aufreinigungsschritt folgte eine Vakuumdestillation.^[192]

Die Reaktion zwischen Itaconsäure und *n*-Butanol wurde nach beiden Methoden durchgeführt und führte jeweils zum gewünschten Produkt. Jedoch ist das Produkt aus Methode B flüssig und leicht gelb gefärbt, was bedeutet, dass noch Verunreinigungen enthalten sind. Ab einer Temperatur von ca. 15°C fällt auch hier ein weißer kristalliner Feststoff aus und an der Oberfläche setzt sich eine Flüssigkeit ab. Das FTIR-Spektrum deutet auf überschüssiges Butanol hin, was bedeutet, dass auf die destillative Aufreinigung (analog Methode A), oder alternativ eine Aufreinigung durch Kristallisation nicht verzichtet werden kann. Nach aufschmelzen der Dibutylitaconat-Kristalle, weist dieser Reaktivverdünner ebenfalls eine Viskosität unter 1 Pa·s auf.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Reaktivverdünnersynthesen.

Alkohol	R=	n=	Methode	Produktmerkmale
Ethanol	H	1	B	Minimal gelbe Flüssigkeit bei 30°C
<i>iso</i> -Propanol	CH ₃	1	A	(keine Reaktion)
<i>n</i> -Butanol	H	3	A, B	A: Weiße glitzernde Kristalle, Smp.: 45°C B: Minimal gelbe Flüssigkeit bei 30°C

Mit dem Syntheseprodukt der Reaktion zwischen Itaconsäure und *n*-Butanol (Methode A) wurden HPLC- und GC-Analysen durchgeführt, um das erhaltene Produkt in Bezug auf den Reaktionsumsatz zu untersuchen. Es ist von großer Bedeutung den Eduktgehalt der synthetisierten Produkte quantitativ zu erfassen, wodurch ermittelt werden kann, ob die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Weiterhin sollten im Produkte keine Edukte enthalten sein, da diese im ausgehärteten Produkt Weichmachereffekte haben können und dadurch die mechanischen Eigenschaften beeinflussen würden. Die gaschromatographische Analyse des Produkts ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

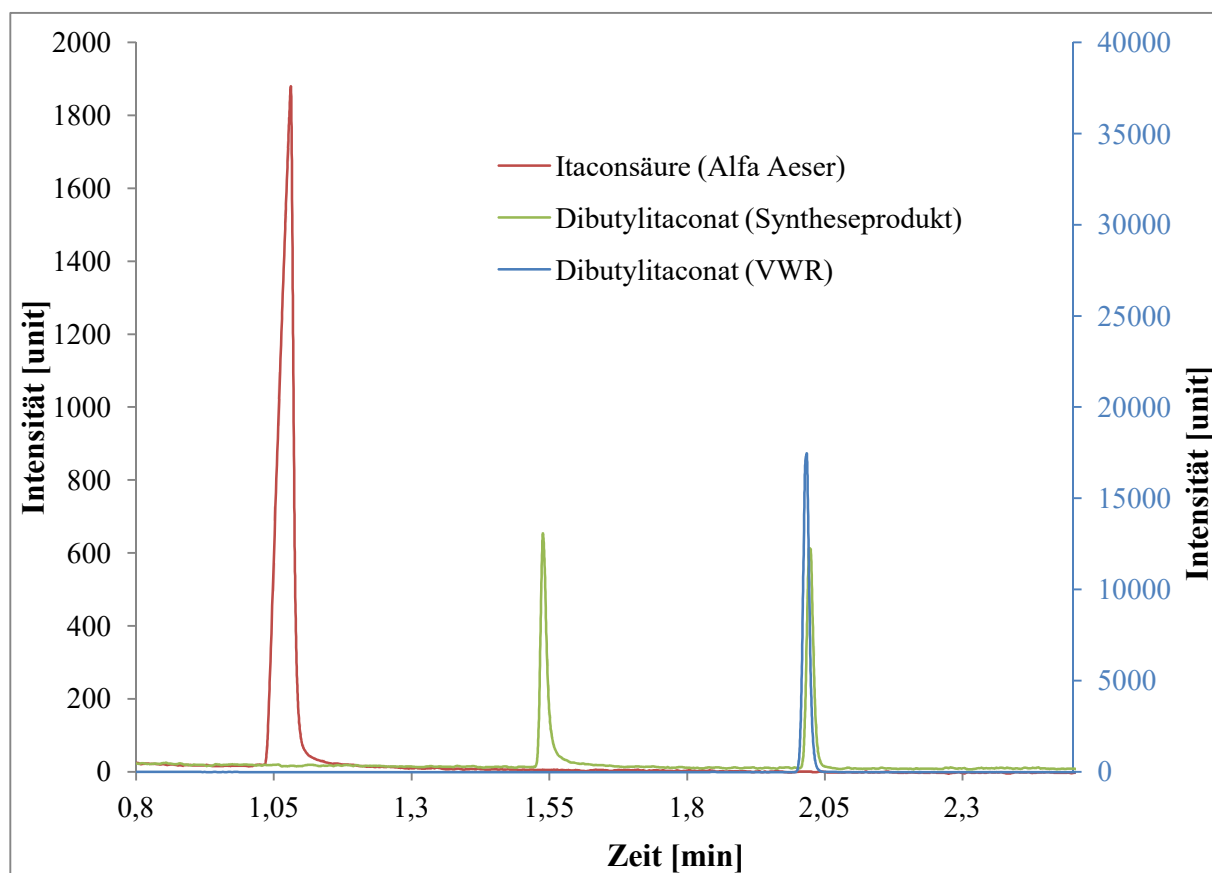


Abbildung 38: GC-Chromatogramm zur Restmonomergehaltsbestimmung.

Das Signal in rot nach ca. 1 Minute ist reine Itaconsäure und der blaue Peak bei ca. 2 Minuten ist reines Dibutylitaconat. Die Kurve in grün ist das synthetisierte Dibutylitaconat nach Variante A. Der Peak hinter 1,5 Minuten ist vermutlich der Monoester der Itaconsäure, Itaconsäuremonobutylester. Weiterhin ist bei ca. 2 Minuten zu erkennen, dass sich das gewünschte Produkt gebildet hat und Itaconsäure als Edukt nicht enthalten ist, da sich kein Signal nach ca. 1 Minute befindet. Die synthetisierten Dialkylitaconate aus Ethanol und Butanol wurden mit einem Polyester auf der Basis von Itaconsäure vermischt, um erste Aushärtungstests durchzuführen. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die

hergestellten Dialkylitaconate für den Gebrauch als Reaktivverdünner für niedrig- und mittelviskose UP-Harze eignen.

Grundsätzlich muss ein Reaktivverdünner unterschiedlichen Ansprüchen gerecht werden. Er muss mit dem UP-Harz kompatibel sein, d. h. er muss mit dem Harz mischbar sein, er muss die Viskosität der Gesamtformulierung deutlich senken, er darf die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Harzes nicht schwächen. Weiterhin muss er für die meisten Harzformulierungen eine hohe Doppelbindungsichte aufweisen, um die Doppelbindungsichte der gesamten UP-Harzformulierung zu erhöhen, woraus hohe mechanische Festigkeiten resultieren. Weiterhin ist es erstrebenswert, wenn der Reaktivverdünner toxikologisch unbedenklich ist und einen hohen Siedepunkt hat (geringer VOC), um nicht an die Umgebung emittiert zu werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit ist zu erwarten, dass sich Dialkylitaconate generell sehr gut mit Polyestern auf Basis von Itaconsäure mischen lassen. Hinsichtlich der Doppelbindungsichte, Reaktivität sowie der Verträglichkeit erscheint diese Substanzklasse als Reaktivverdünner gut geeignet zu sein. Tabelle 10 zeigt relevante Eigenschaften potentieller styrolfreier Reaktivverdünner.

Tabelle 10: Wichtige Eigenschaften von Reaktivverdünnern.

Reaktivverdünner	Molmasse (M_w) [g/mol]	DBZ [mg/g]	Siedepunkt [°C]
Styrol	104,1	2.437	145
Dimethylitaconat (DMI)	158,1	1.605	208
Diethylitaconat (DIE)	186,2	1.363	228
<i>Diiso</i> -propylitaconat (D^iPI)	214,3	1.185	nicht bekannt
Dibutylitaconat (DBI)	242,3	1.047	284

Mischversuche zeigten, dass sich einige UP-Harze, vor allem die hochviskosen Produkte, mit dem Dibutylitaconat (DBI) nicht mischen ließen. Die Tabelle 10 zeigt, dass mit Zunahme der Alkylkettenlänge des zur Veresterung eingesetzten Alkohols von Dimethylitaconat (DMI) über Diethylitaconat (DEI) zu Dibutylitaconat (DBI) der relative Anteil an Doppelbindungen sinkt. In derselben Reihenfolge sinkt die Reaktivität der Doppelbindungen. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das DMI aufgrund seiner hohen Doppelbindungszahl sowie Reaktivität, der deutlich höhere Siedepunkt im Vergleich zum Styrol und seiner sehr guten Mischbarkeit in UP-Harzen der geeignetste Reaktivverdünner ist. Hinsichtlich der zu erwartenden besseren Materialeigenschaften mit DMI wurde dieser Reaktivverdünner für die Formulierung von UP-Harzen verwendet.

4.3 Allgemeine Synthese- und Analytikvorschrift für UP-Harze

In diesem Kapitel werden die Synthesevorschrift sowie die Analytikvorschrift beschrieben, nach denen standardmäßig in dieser Doktorarbeit verzweigte Polyester synthetisiert und im Anschluss analysiert wurden. Besondere Einzelheiten oder Abweichungen von den Vorschriften wird in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.

Für die Synthese werden Polyester aus Itaconsäure mittels thermischer Polykondensationsreaktion hergestellt. Die Herstellung verzweigter Polyester erfolgt, wie bereits beschrieben, nach der A_2+B_3 -Strategie. Als Monomere des Typs A_2 wird Itaconsäure verwendet. Als Monomere des Typs B_3 werden Glycerin und weitere auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Polyole eingesetzt. Weiterhin ist zu prüfen, ob sich auch höhere Polyole des Typs B_4 , zum Beispiel Pentaerythrit und Diglycerin, für die Synthesen eignen. Diese Veresterungsreaktion wird unter Verwendung geeigneter Katalysatoren (z.B. *p*-Toluolsulfonsäure, Zinn- oder Zinkverbindungen) möglichst in Substanz durchgeführt. Die durchzuführenden Synthesen sollen unter umweltfreundlichen Reaktionsbedingungen ablaufen, was bedeutet, dass auf synthetische Lösungsmittel sowie Hilfsstoffe verzichtet wird. Generell sollen die synthetisierten Produkte im ungehärteten Zustand gute Fließ- und Benetzungseigenschaften aufweisen und im gehärteten Zustand gute mechanische Stabilitäten besitzen. Weiterhin sollen alle Produkte auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, um fossile Rohstoffreserven zu schonen.

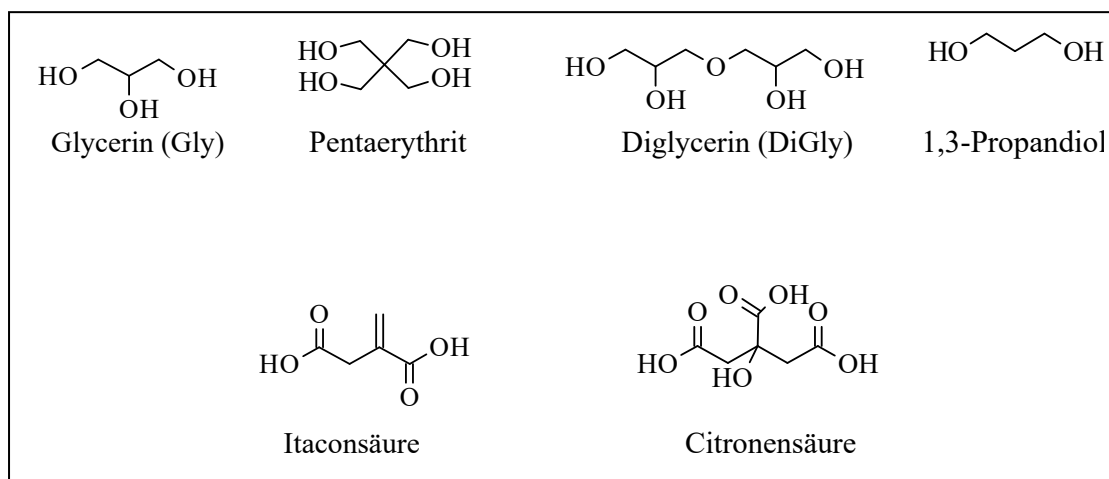


Abbildung 39: Biobasierte Monomere für die Polyestersynthese.

Abbildung 39 zeigt die verwendeten Monomere die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können und für die Synthese von UP-Harzen eine wichtige Rolle spielen. Mit diesen Monomereinheiten können biobasierte, verzweigte UP-Harze hergestellt werden,

die zukünftig im Industriesektor oder im Heim- und Hobbybereich Anwendung finden könnten, um somit petrochemisch hergestellte UP-Harze ersetzen zu können.

4.3.1 Standard-Synthesevorschrift

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Veresterungsreaktionen durch gemeinsames Erhitzen der Carbonsäuren und Alkoholkomponenten in Anwesenheit von 0,1 mol-% 2-Methylhydrochinon als Stabilisator durchgeführt. Der Stabilisator dient zum Schutz der Doppelbindung der Itaconsäure, damit während der Synthese keine Reaktionen daran stattfinden. Für die Synthese von verzweigten Polyestern können die Verhältnisse zwischen Säure und polyfunktionellem Alkohol, je nach Anforderung an das Produkt, variieren und werden in den jeweiligen Kapiteln genannt. Die Reaktionsmischung wird unter Schutzgasatmosphäre mit Stickstoff auf 170°C erhitzt und weiterführend bei vermindertem Druck von ca. 750 mbar durchgeführt. Ein Katalysator (*p*-Toluolsulfonsäure, Tetrabutyltitanat, Dibutylzinnoxid oder Zinkoxalatdihydrat) wird zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben, da für die Veresterungsreaktion zunächst die eigenkatalytische Wirkung der Dicarbonsäure ausgenutzt werden soll. Weiterhin entsteht zu Beginn der Kondensationsreaktion Wasser als Nebenprodukt in großen Mengen, was hydrolyseempfindliche Katalysatoren inaktivieren würde. Die Polykondensation ist eine Gleichgewichtsreaktion, bei der es erforderlich ist das entstehende Wasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, da hierdurch höhere Molmassen des Endprodukts erreicht werden können. Dies geschieht destillativ bei hoher Temperatur und vermindertem Druck. Sobald die Kondensatbildung nachlässt, wird zu diesem Zeitpunkt ein Katalysator mit einer Konzentration von 0,1 mol-% zugegeben. Um eine Vergleichbarkeit der Reaktionen untereinander zu gewährleisten, werden auch nicht hydrolyseempfindliche Katalysatoren erst zu diesem Zeitpunkt zugegeben. Der Druck wird weiter verringert und die Reaktion wird fortgeführt, bis kein weiteres Kondensat mehr ausgetrieben werden kann. Für die Ermittlung des Synthesefortschritts werden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und diese mittels SEC und FTIR analysiert. Aus den SEC-Chromatogrammen ist ersichtlich, dass sich der Anteil der Edukte mit zunehmender Reaktionszeit verringert und der Polymeranteil ansteigt. Anhand der FTIR-Spektren kann ermittelt werden, dass sich die spezifischen Banden für die Alkohol- und Carbonsäurefunktionen verbrauchen und die Esterbande des Produkts zunimmt. Für die Probenahme wird im Stickstoffgegenstrom gearbeitet, um eine Gelbfärbung des Produktes unter Sauerstoffatmosphäre zu vermeiden. In einem weiterführenden

Reaktionsschritt wird das synthetisierte Reaktionsharz ausgehärtet. Dafür muss das Harz zunächst vorbeschleunigt werden. Für die Vorbeschleunigung wird das Reaktionsharz auf 60°C erwärmt und mit 2 Gew% einer Cobalt(II)-2-ethylhexanoatlösung in Petrolether, die ein Cobaltgehalt von 1% besitzt, vermischt. Anschließend wird der Petrolether bei einer Temperatur von 40°C und einem verringerten Druck von 40 mbar innerhalb von 24 Stunden wieder aus dem Harz entfernt, damit das Produkt frei von ökotoxikologisch schädlichen Substanzen ist. Das vorbeschleunigte Harz wird bei 50°C mit 2 Gew% Methylethylketonperoxid (MEKP) vermischt und 2 Minuten mit 2.500 G zentrifugiert, um die mechanisch eingerührten Luftblasen zu entfernen. Anschließend wird das Reaktionsharz in Prüfkörperformen, welche in Anlehnung an die DIN EN ISO 527^[180] hergestellt wurden, gegossen und für drei Tage bei 60°C ausgehärtet. Anschließend werden die Prüfkörper entformt und für weitere zwei Tage bei 60°C nachgehärtet. Nach Abkühlen der Prüfkörper können mechanische Zug- und Biegeprüfungen oder DMTA-Messungen durchgeführt werden.

Das System bestehend aus einem MEKP-Härter und einem Cobaltsalz als Beschleuniger wurde verwendet, da es in Vorversuchen zu einer vollständigen Aushärtung der flüssigen UP-Harze zum festen Duroplast führte. Ein alternativ getestetes Härtungssystem mit einem BPO-Härter und einem Amin-Beschleuniger führte lediglich zu gelierten Produkten, eine vollständige Aushärtung wurde nicht erzielt.

4.3.1.1 Katalysatorwahl

Die ersten und einfachsten Veresterungskatalysatoren, die nach wie vor in der Chemie genutzt werden, sind starke anorganische oder organische Säuren (z. B. Schwefelsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure). Die *p*-Toluolsulfonsäure wurde für die durchgeführten Synthesen verwendet, da sie in chemischen Laboratorien ein Standard-Katalysator nach dem Stand der Technik für säurekatalytische Veresterungen (Fischer-Veresterung) ist.^[193] Der Vorteil der *p*-Toluolsulfonsäure gegenüber der Schwefelsäure ist, dass sie keine oxidierende Wirkung aufweist. Weiterführend kamen Veresterungskatalysatoren mit höherer Aktivität zum Einsatz, die hauptsächlich (Übergangs-)Metallsalze, -oxide oder -alkoxide sind. Zu den industriell meist genutzten Katalysatoren für die Polyesterherstellung gehören Titan- (z. B. Tetraäthyltitanat), Zinn- (z. B. Dibutylzinnoxid) und Zinkverbindungen (z. B. Zinkoxalatdihydrat).^[194, 195] Bei der Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator, findet eine

Gelbfärbung der Polymerschmelze statt. Wird Tetrabutyltitanat verwendet, ist eine orange-braun Färbung der Schmelze zu beobachten und mit dem Dibutylzinnoxid findet keine Farbveränderung statt.

4.3.2 Standard Analytikvorschrift

Nach Reaktionsende werden die hergestellten Reaktionsharze wie folgt analysiert. Zunächst werden FTIR-Spektren der Zwischenproben und des Produkts aufgenommen, um qualitativ zu bestimmen, ob sich der Ester mit der spezifischen Esterbande bei 1.143 cm^{-1} gebildet hat oder noch Edukte enthalten sind. Die Größenausschlusschromatographie (SEC, Size Exclusion Chromatography) dient zur Bestimmung der Molmassenverteilung (M_n , M_w , M_z) des Polymers. Die Kalibrierung der SEC-Säulen erfolgte mittels engverteilter Polystyrol-Standards zwischen 540 g/mol und 38.100 g/mol. Die Molmassen der Syntheseprodukte werden demnach in Polystyrol-Äquivalente angegeben. Aufgrund der strukturellen Unterschiede des linearen Polystyrols und den hergestellten verzweigten Polyestern sind die ermittelten Molmassen daher Modellbehaftet. Weiterhin werden rheometrischen Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Viskosität (η_0) der Produkte und deren Temperaturabhängigkeit im Bereich von 20 bis 90°C ermittelt werden. Daraus lässt sich die Fließaktivierungsenergie nach Arrhenius bestimmen (E_A), die primär zur Modellierung der Viskositätsfunktion dient und sekundär kann an Hand des Wertes abgeschätzt werden, ob es sich bei der Struktur des Polyesters um ein lineares oder ein verzweigtes Produkt handelt.

Zur Bestimmung der Endgruppen- und Doppelbindungsanzahl werden Titrationen in Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Anhand der Titrationsdaten wird ermittelt wie viel Milligramm beziehungsweise Millimol Säuregruppen und Doppelbindungen pro Gramm Harz enthalten sind.

Ausgehärtete knochenförmige oder stäbchenförmige Prüfkörper werden folgendermaßen analysiert. Mit der Materialprüfmaschine werden mechanische Eigenschaften der knochenförmigen Prüfkörper in Zug- und Biegeprüfungen in Anlehnung an die DIN Normen 53455 und 53452 durchgeführt. Hiermit werden die Zugfestigkeit, Bruchdehnung, die Biegefestigkeit und der Biegemodul der unterschiedlichen Duomere ermittelt.

Weiterhin werden mit dem Rheometer stäbchenförmige Prüfkörper mittels dynamisch-mechanisch-thermischer Untersuchung (DMTA) zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur (T_g) und zur Betrachtung von Nachhärtungsprozessen sowie der mechanischen und thermischen Eigenschaften in einem definierten Bereich analysiert. Die Untersuchung des

Temperaturverhaltens der Prüfkörper wird durch mehrmalige Aufheiz- und Abkühlcyclen im Temperaturbereich zwischen 20 – 120°C unter Oszillation betrachtet. Dieser Temperaturbereich ist zum Beispiel für Anwendungen im Automobilsektor von Interesse, da Kunststoffteile im Innenraum von Autos oftmals hohen Temperaturen oder auch Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Bei den DMTA-Messungen kann beobachtet werden, ob sich die Kurven verschieben, was auf Nachhärtungsprozesse zurückzuführen ist oder ob die Kurven plötzlich abknicken, was ein Zerschneiden des Prüfkörpers anzeigt. Dies bedeutet, dass dieser Prüfkörper einer Belastung von Temperaturschwankungen nicht standhält und dieses UP-Harz für Anwendungsbereiche mit Temperaturbelastungen ungeeignet ist. Ändern sich die Kurvenverläufe kaum, ist daraus zu schlussfolgern, dass der Prüfkörper der starken Temperaturbelastung standhält und ein geeignetes UP-Harzprodukt darstellt. In Abbildung 40 ist beispielhaft die DMTA-Cyclen-Messung zur Betrachtung der Stabilität eines kommerziellen UP-Harzes (LH7) dargestellt.

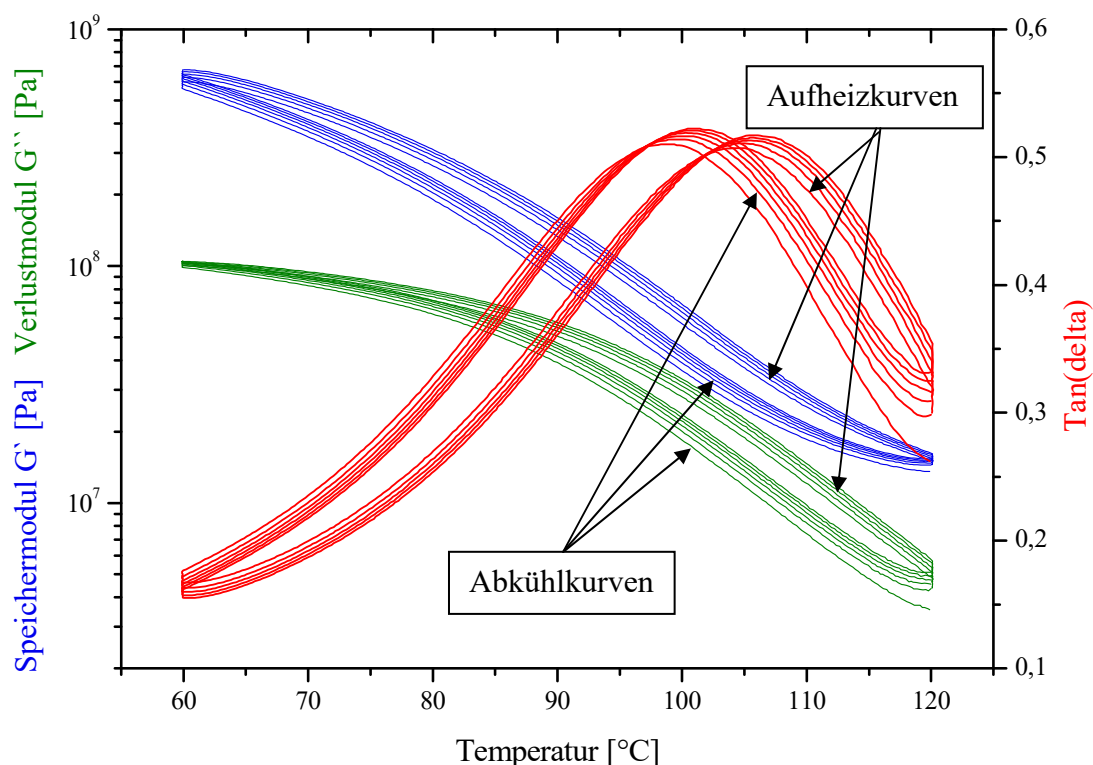


Abbildung 40: DMTA-Cyclen-Test zur Untersuchung des thermischen und mechanischen Verhaltes eines Kommerziellen UP-Harzes (LH7).

Abbildung 40 zeigt den Cyclen-Test zur Untersuchung eines kommerziellen UP-Harzes. Dargestellt sind das Speichermodul G' , das Verlustmodul G'' und die $\tan\delta$ -Kurve. Die Glasübergangstemperatur wird am Maximum der $\tan\delta$ -Kurve (rot) abgelesen. Die rechteren Kurven entsprechen jeweils der Aufheizphase und die linken Kurven zeigen die

Abkühlphasen. Aus der Darstellung geht hervor, dass sich die Kurven leicht nach rechts verschieben, hin zu höheren Glasübergangstemperaturen, was auf Nachhärtungsprozesse zurückzuführen ist. Bei der Betrachtung des Abstandes der Geometrien zueinander, kann ein geringfügiger Schrumpf von 0,1% ermittelt werden, welcher aufgrund von Nachhärtungsprozessen entsteht. Weiterhin wird deutlich, dass dieses kommerzielle UP-Harz Temperaturen bis 120°C standhält und somit für Anwendungen unterhalb seiner Glasübergangstemperatur von ca. 105°C geeignet ist.

4.4 Synthese von biobasierten Polyestern: Variation der Alkoholkomponenten

Zur Synthese von verzweigten UP-Harzen wird als A_2 -Monomer die biobasierte Dicarbonsäure Itaconsäure verwendet. Als B_3 -Monomerkomponenten wurde zu Beginn Trimethylolpropan (TMP) und anschließend Glycerin verwendet. TMP wird auf petrochemischer Basis hergestellt, ist aber ein viel verwendetes Polyol wie es nach dem Stand der Technik zur Synthese von verzweigten Polyestern^[183] eingesetzt wird, wie z.B. den kommerziellen hypervverzweigten Polyestern des Boltorn-Typs.^[121, 182] Die Alkoholfunktionen des TMP besitzen alle die gleichen Reaktivitäten, weshalb es ein „echtes“ B_3 -Monomer darstellt. Dies wurde zunächst mit Itaconsäure umgesetzt, um zu prüfen, ob sich Itaconsäure als Monomer zur Herstellung von Polyestern eignet. Das resultierende Produkt ist somit zu 50% biobasiert. Um den biobasierten Anteil auf 100% zu steigern, wurde Glycerin als B_3 -Monomer verwendet. Glycerin hat ebenfalls 3 Alkoholfunktionen, jedoch besitzen diese nicht die gleichen Reaktivitäten. Die sekundäre Hydroxylfunktion ist weniger reaktiv als die beiden primären Hydroxylfunktionen^[140], was bedeutet, dass Glycerin ein B_2B' -Monomer ist (vgl. Kapitel 3.4). Um weitere verzweigte biobasierte Polyester herzustellen wurden Diglycerin und Pentaerythrit verwendet. Letzteres ist ein „echtes“ B_4 -Monomer und das Diglycerin kann als B_2B_2' -Monomer aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Alkoholfunktionalitäten betrachtet werden. Zunächst wurde das Pentaerythrit als Kernmolekül der Reaktion aus Glycerin und Itaconsäure zugefügt. Um ein weiteres biobasiertes UP-Harz zu synthetisieren wurde anschließend Pentaerythrit als alleiniges Alkoholmonomer mit Itaconsäure umgesetzt. Da die hierbei resultierenden Produkte weitestgehend hohe Viskositäten besaßen, wurde nach einem neuen Kernmolekül gesucht. Hierfür wurden Testreaktionen mit Citronensäure, einem A_3B -Monomer, und 1,3-Propandiol, einem B_2 -Monomer durchgeführt, um ein neuartiges Kernmolekül zu synthetisieren. Dieses Kernmolekül besitzt eine niedrige Viskosität von 60 Pa·s bei 20°C und wird anschließend mit Itaconsäure weiter umgesetzt, um Doppelbindungen in das System einzubringen.

Anhand dieser genannten Reaktionen wurde ermittelt, wie sich die Viskosität und die Molmasse mit zunehmendem Umsatz beziehungsweise Reaktionszeit verändern. Weiterhin wurden Struktur-Wirkungsbeziehungen erstellt, um Aussagen über die Verarbeitbarkeit zu treffen. Auf dieser Basis wurde ermittelt, welche der Monomerkombinationen ein vielversprechendes, biobasiertes Produkt hervorbringt und dieses wurde weiterführend

bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Glasübergangstemperatur, sowie der Härtungskinetik hin untersucht.

4.4.1 Verwendung von Trimethylolpropan als petrochemische Alkoholkomponente

Zunächst wurden Reaktionen von Itaconsäure, als biobasierte Dicarbonsäure, mit Trimethylolpropan, als petrochemisches B₃-Monomer, durchgeführt, um herauszufinden ob sich aus Itaconsäure und Trimethylolpropan verzweigte Polyester synthetisieren lassen.

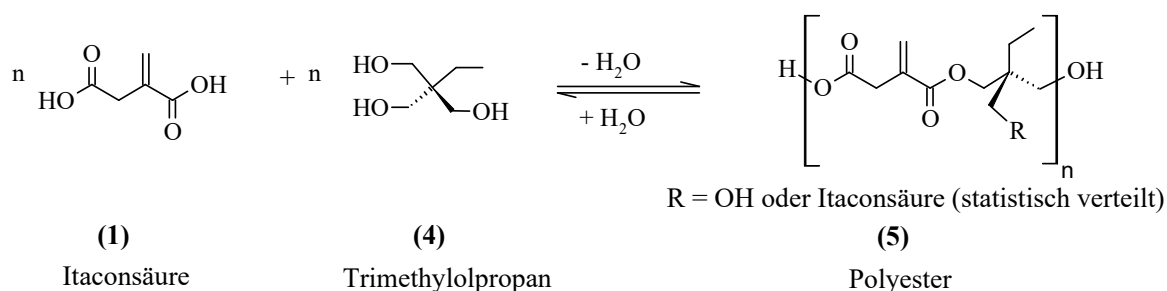


Abbildung 41: Reaktion von Itaconsäure mit Trimethylolpropan zum Poly(trimethylolpropanylitaconat).

Abbildung 41 zeigt schematisch die Veresterungsreaktionen von Itaconsäure und Trimethylolpropan (TMP), im Verhältnis 1:1, was einem Verhältnis der Funktionalitäten von 2:3 entspricht, erfolgen zunächst bei 170°C und werden auf 160°C abgesenkt, sobald die Edukte vollständig geschmolzen sind. Dabei entsteht eine klare, fast farblose Schmelze. Als Inhibitor wurde 2-Methylhydrochinon verwendet und zunächst wurde auf einen Katalysator verzichtet, um die eigenkatalytische Wirkung der Itaconsäure auszunutzen. Nach der Vorkondensation, sobald sich die Bildung des Kondensats verlangsamte, wurde der Katalysator Zinkoxalatdihydrat bzw. Tetrabutyltitanat zugegeben. Nach Beendigung der Synthesen entstand ein klares, farbloses Polymer (Poly(trimethylolpropanylitaconat)) mit sehr hoher Viskosität von 43.000 Pa·s bei Raumtemperatur nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden. Im Falle des Titankatalysators entstand ein oranges, hochviskoses Produkt, bei dem die Viskosität nicht messbar war.

Mittels FTIR-Analytik, konnte gezeigt werden, dass sich ein Polyester aus Itaconsäure und TMP herstellen lässt. Die carbonsäurespezifische Valenzschwingung (3.010 cm^{-1}) ist sehr stark zurückgegangen, die typische Schwingung der Alkoholfunktionalität (3.450 cm^{-1}) ist in dem Produkt in weitaus geringerem Maße wiederzufinden, wohingegen die charakteristische

Esterbande bei 1.145 cm^{-1} stark ausgeprägt ist. Die Schwingung der Alkoholfunktionalität ist weiterhin zu erkennen, da die Hydroxylfunktionalitäten im Überschuss vorliegen.

Durch SEC-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich verschiedene Oligomere mit einer mittleren Molmasse von ca. 1.180 g/mol bei der Reaktion aus Itaconsäure mit TMP ohne die Verwendung eines Katalysators gebildet haben (Abbildung 42).

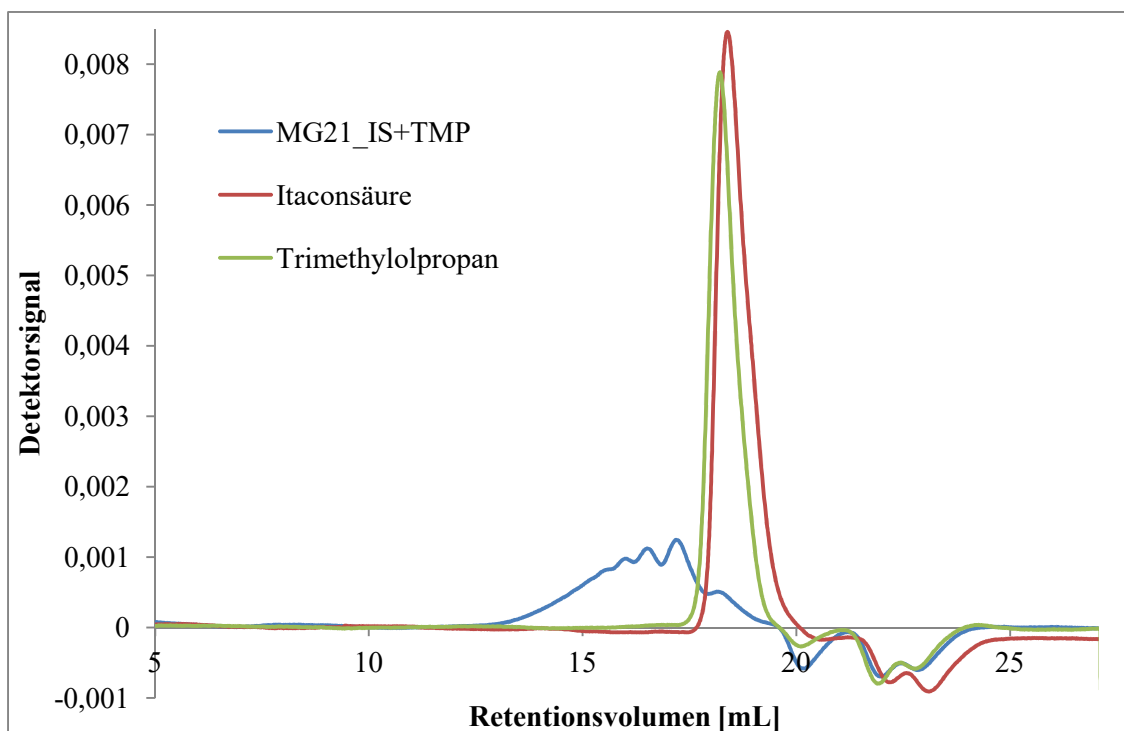


Abbildung 42: SEC-Chromatogramm von Itaconsäure (IS; rot), Trimethylolpropan (TMP; grün) und dem Syntheseprodukt aus IS und TMP (blau) ohne Katalysator.

In Abbildung 42 sind zwischen 20 mL bis 25 mL Systempeaks erkennbar, welche auf das Laufmittel Tetrahydrofuran zurückzuführen sind. In rot und grün sind die Edukte Itaconsäure und TMP in einer Konzentration von 3 g/L abgebildet. In blau ist das Produkt mit einer Konzentration von 2 g/L dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass sich verschiedene Oligomere gebildet haben, welche zwischen 13 mL bis ca. 18 mL eluieren. Weiterhin ist erkennbar, dass noch geringe Mengen unreaktierte Edukte im Produkt enthalten sind, weshalb die Syntheseparameter in dieser Hinsicht noch weiter optimiert werden könnten, zum Beispiel durch die Verwendung von Katalysatoren, Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Verlängerung der Reaktionszeit. Jedoch wurde auf eine intensive Optimierung dieses Systems verzichtet, da diese Reaktion lediglich der Überprüfung dienen sollte, ob sich Itaconsäure für die Polymersynthese eignet. Durch die Verwendung von Katalysatoren verringert sich der Anteil an Edukten im Polymer, wodurch höhere Molmassen resultieren (vgl. Tabelle 11). Ein Nebeneffekt bei der Verwendung von Katalysatoren ist die Gelb-Orangefärbung des Produkts.

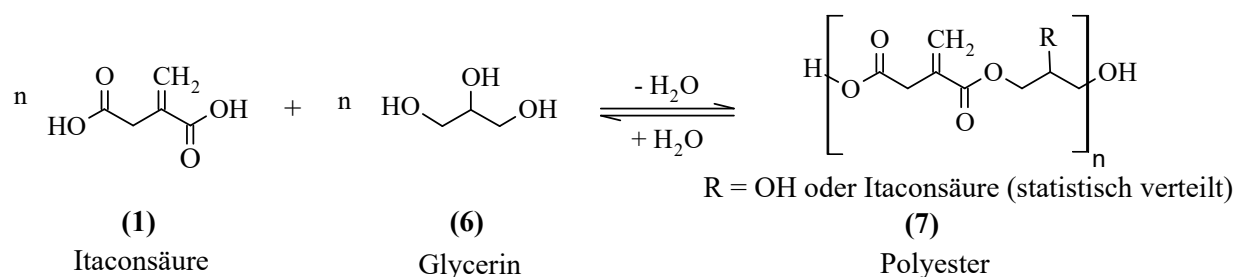
Tabelle 11: Vergleich der Molmassen mit und ohne Katalysator.

	ohne Katalysator	Zinkoxalatdihydrat	Tetrabutyltitanat
M_n [g/mol]	1.020	1.270	1.280
M_w [g/mol]	1.180	1.620	1.570
M_z [g/mol]	1.390	2.520	2.020

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sich aus Itaconsäure und Trimethylolpropan Polyester herstellen lassen, die jedoch nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden eine sehr hohe Viskosität bei Raumtemperatur von 43.000 Pa·s besitzen. Mit dieser hohen Viskosität ist das Produkt als Reinkomponente für UP-Harzanwendungen ungeeignet. Im Vergleich dazu besitzt die Polyesterkomponente des konventionellen Harzes LH4 eine Viskosität von 13.000 Pa·s, welche sich durch das Hinzufügen von Styrol als Reaktivverdünner stark reduzieren lässt. Aufgrund dessen, dass die Viskosität sehr hoch ist und das Produkt nur zur Hälfte biobasiert ist, wurde das Produkt keiner weiteren Optimierung unterzogen, sondern mit der Synthese eines vollständig biobasierten Produkts begonnen. Diese ersten Reaktionen dienten lediglich der Überprüfung, ob Itaconsäure als Monomer für die Polyesterherstellung geeignet ist, was bestätigt werden konnte.

4.4.2 Verwendung von Glycerin als biobasierte Alkoholkomponente

Um ein biobasiertes Polymer aus Itaconsäure (IS) herzustellen, wurde diese mit Glycerin (Gly) umgesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der OH-Funktionen des Glycerins, ist dieses als B₂B'-Monomer (s. Kapitel 3.4) zu betrachten.

**Abbildung 43:** Reaktion von Itaconsäure mit Glycerin zum Poly(glycerylitaconat).

Die Polyestersynthesen wurden mit Itaconsäure und Glycerin, zunächst im Verhältnis 4:1, analog zu dem allgemeinen Syntheseprotokoll durchgeführt, um möglichst alle

OH-Funktionen des Glycerins zu verestern. In Abbildung 43 ist die Reaktionsgleichung schematisch dargestellt. Bei der Reaktion wurde ein klebriges, hellgelbes Produkt (Poly(glycerylitaconat)) mit einer sehr hohen Viskosität von 508.000 Pa·s bei 30°C nach einer Reaktionszeit von ca. 4,5 Stunden erhalten. Die Katalysatoren *p*-Toluolsulfonsäure und Tetrabutyltitanat sind für diese Reaktionen nicht geeignet, da diese Katalysatoren eine rasche Vergelung innerhalb von wenigen Minuten bewirken. Um die Art der Vergelung einzuschätzen, wurde die Doppelbindungsanzahl des Produkts bestimmt (Tabelle 12), um zu ermitteln, ob Reaktionen an den Doppelbindungen stattfanden, die zur Vergelung geführt haben. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Endgruppentitrationen, sowie der Doppelbindungsanzahlen zusammengefasst und können mit den theoretisch berechneten Werten für eine Reaktion aus Itaconsäure und Glycerin in den Verhältnissen 4:1 und 2:1 verglichen werden.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Titrationsergebnisse der Reaktion zwischen Itaconsäure und Glycerin (MG46) und der theoretischen Berechnungen.

Probe	Säurezahl		Hydroxylzahl		Doppelbindungsanzahl	
	[mg/g]	[mmol/g]	[mg/g]	[mmol/g]	[mg/g]	[mmol/g]
MG46						
IS : Gly 4 : 1	880	16	600	11	1.234	5
theoretisch						
IS : Gly 4 : 1	500	9	0	0	1.815	7
theoretisch						
IS : Gly 2 : 1	190	3	0	0	1.605	6

Anmerkung: IS = Itaconsäure; Gly = Glycerin; theoretisch = theoretisch berechnete Werte.

Die Tabelle 12 zeigt, dass in dem Produkt mit 1.230 mg/g weniger Doppelbindungen gefunden wurden als theoretisch berechnet sind. Das theoretisch berechnete Ergebnis von 1.815 mg/g (7 mmol/g) hätte erreicht werden sollen, da die überschüssige Itaconsäure nicht entfernt wurde. Daher deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass Reaktionen an der Doppelbindung stattgefunden haben müssen, da selbst die theoretische Berechnung für ein 2:1 System mit 1.600 mg/g (6 mmol/g) höher liegt, als der ermittelte Wert von 1.230 mg/g (5 mmol/g). In Betracht kommt daher das Auftreten der Ordel-Reaktion, bei der eine Alkoholfunktion des Glycerins mit der Doppelbindung der Itaconsäure zu einer Ether-Verknüpfung führt.^[176, 190, 191] Damit es nicht zu Reaktionen der Doppelbindungen kommt, müssen weitere Optimierungen an der Synthese vorgenommen werden. Naheliegender ist, die Reaktion vor dem Zeitpunkt des Einsetzens der Gelierung abubrechen. Für eine weitere

Strukturaufklärung des Produkts wurden die Endgruppen titrimetrisch bestimmt. Das Produkt der Reaktion (MG46) besitzt eine Säurezahl von 880 mg/g, was einer Konzentration an Carbonsäurefunktionen von ca. 16 mmol/g entspricht. Weiterhin besitzt das Produkt eine Hydroxylzahl von 600 mg/g, aus der sich eine Konzentration von 11 mmol/g ergibt. Diese ermittelten Werte können in Tabelle 12 mit theoretisch berechneten Werten verglichen werden. Da Itaconsäure im Überschuss vorlag, hätten alle drei Hydroxylfunktionen des Glycerins verestern werden sollen, dann wäre eine Hydroxylkonzentration von 0 mmol/g Probe und eine Carbonsäurekonzentration von 9 mmol/g Probe zu erwarten. Da eine Hydroxylkonzentration von 11 mmol/g Probe titriert wurde, ist davon auszugehen, dass nicht alle drei Hydroxylfunktionen des Glycerins mit den Säurefunktionen der Itaconsäure reagiert haben. Dies wird zusätzlich dadurch gestützt, dass 1/3 weniger Kondensat während der Reaktion angefallen ist. Erwartet wurden 16,2 g Kondensat und entstanden sind ca. 10 g Wasser, was bedeutet, dass ca. 62% vom Erwartungswert erhalten wurden. Auf Grundlage dessen ist ersichtlich, dass das Glycerin zum großen Teil zweifach verestert und Itaconsäure noch als Restmonomer enthalten ist. Anteilig sind auch alle drei Hydroxylfunktionen des Glycerins verestert, da die Bestimmung der Fließaktivierungsenergie nach Arrhenius auf verzweigte Strukturen hinweist. Für das Produkt wurde eine Fließaktivierungsenergie von 91 kJ/mol ermittelt, was ein Indiz für verzweigte Strukturen ist (vgl. Kapitel 3.5), woraus ein mehr oder weniger stark verzweigtes Produkt resultiert.

Zusammengefasst besitzt das gebildete Produkt folgende Strukturmerkmale: Das Produkt weist lineare Abschnitte auf, da nicht alle Alkoholfunktionen mit Itaconsäure reagiert haben. Aufgrund der höheren Fließaktivierungsenergie sind auch verzweigte Strukturmerkmale enthalten. Weiterhin sind Verzweigungen innerhalb der Struktur, durch das Glycerin selbst, oder über die Reaktion des Glycerins mit der Doppelbindung (Ordelt-Reaktion) denkbar, was nach längerer Reaktionszeit zu einem Vergelten Produkt führt.

Um das Produkt weiter zu optimieren wurde die Reaktion aus Itaconsäure und Glycerin im Verhältnis 3:4 durchgeführt. Hiermit soll erreicht werden, einen höheren Umsatz sowie eine geringere Säurezahl zu erhalten, wodurch der Restmonomergehalt Itaconsäure verringert wird. Die Reaktion wurde bei 180°C für 7,5 Stunden mit dem Inhibitor 2-Methylhydrochinon und dem Katalysator Dibutylzinnoxid durchgeführt. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Reaktion zusammengetragen.

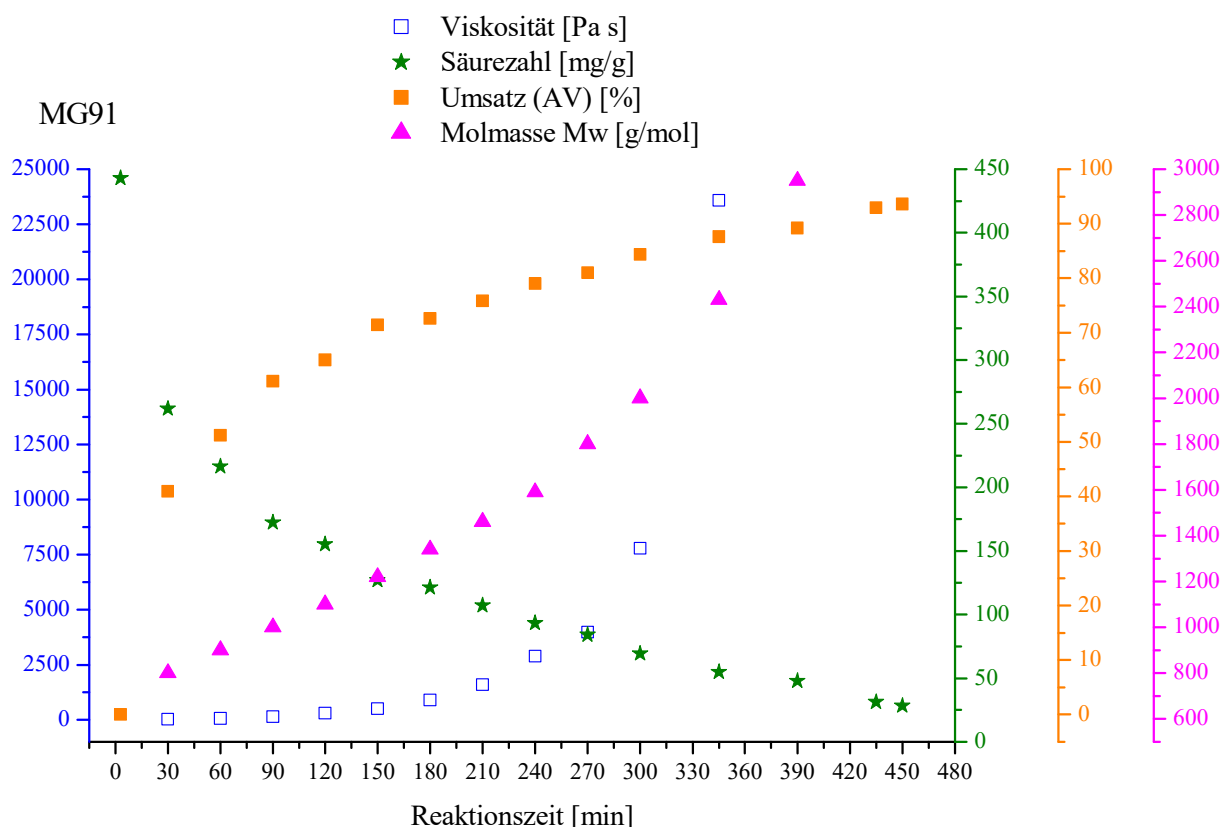


Abbildung 44: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion aus Itaconsäure und Glycerin im Verhältnis 3:4 (MG91) mit Dibutylzinnnoxid als Katalysator.

Durch die Optimierung der Reaktion konnte gezeigt werden, dass der Umsatz von zuvor 62% (MG46) auf 94% (MG91) (s. Abbildung 44) gesteigert werden konnte. Durch den höheren Umsatz und den optimierten Verhältnissen der Monomere zueinander wurde die Säurezahl von 880 mg/g auf 28 mg/g verringert, wodurch das Produkt in Bezug auf die Säurezahl im Bereich der definierten Zielparametern liegt. Ein Merkmal für verzweigte Strukturen ist die Fließaktivierungsenergie, die einen Wert von 101 kJ/mol erreicht hat. Die Viskosität beträgt nach 240 Minuten 3.000 Pa·s bei 20°C, steigt stark an und letztendlich ist das Produkt im Reaktionskolben nach einer Reaktionszeit von 7,5 Stunden und einem hohen Umsatz geliert. Dies steht im Einklang mit der Gel-Theorie nach Flory und den Beobachtungen von Kienle *et al.* (vgl. Kapitel 3.3). Nach Flory kann für das System aus Itaconsäure und Glycerin mit $f = 3$ ein theoretischer Umsatz von 70,7% berechnet werden, bei dem Gelierung eintritt. An Hand der praktischen Untersuchungen von Kienle *et al.* konnte gezeigt werden, dass erst bei einem Umsatz ab 76,5% mit Gelierung zu rechnen ist. Eine Gelierung über die Doppelbindung (Ordelt-Reaktion) ist auch in diesem Fall denkbar, da der theoretisch berechnete Wert von 1.001 mg/g nicht erreicht wurde. Für die Ermittlung der Doppelbindungszahl wurde die Probe nach 6,5 Stunden Reaktionszeit herangezogen, da diese in den verwendeten Lösemitteln noch löslich war und es wurde ein Wert von 753 mg/g erhalten. Die Doppelbindungszahl der ersten

Proben reicht nahe an den theoretischen Wert heran und nimmt mit zunehmender Reaktionszeit ab, was die Theorie stützt, dass eine Reaktion mit den Doppelbindungen Grund für die Gelierung ist. Dies bedeutet, dass die Reaktion zu einem früheren Zeitpunkt abgebrochen werden muss. Ebenso ist eine Gelierung durch intramolekulare Ver- oder Umesterung sowie Cyclisierungen nicht auszuschließen. Das voranschreiten der Gelierung kann rheometrisch in einem Oszillationsversuch mit variierender Winkelfrequenz zwischen 628,3 und 0,1 rad/s bei konstanter Deformation von 1% verfolgt werden (Abbildung 45).

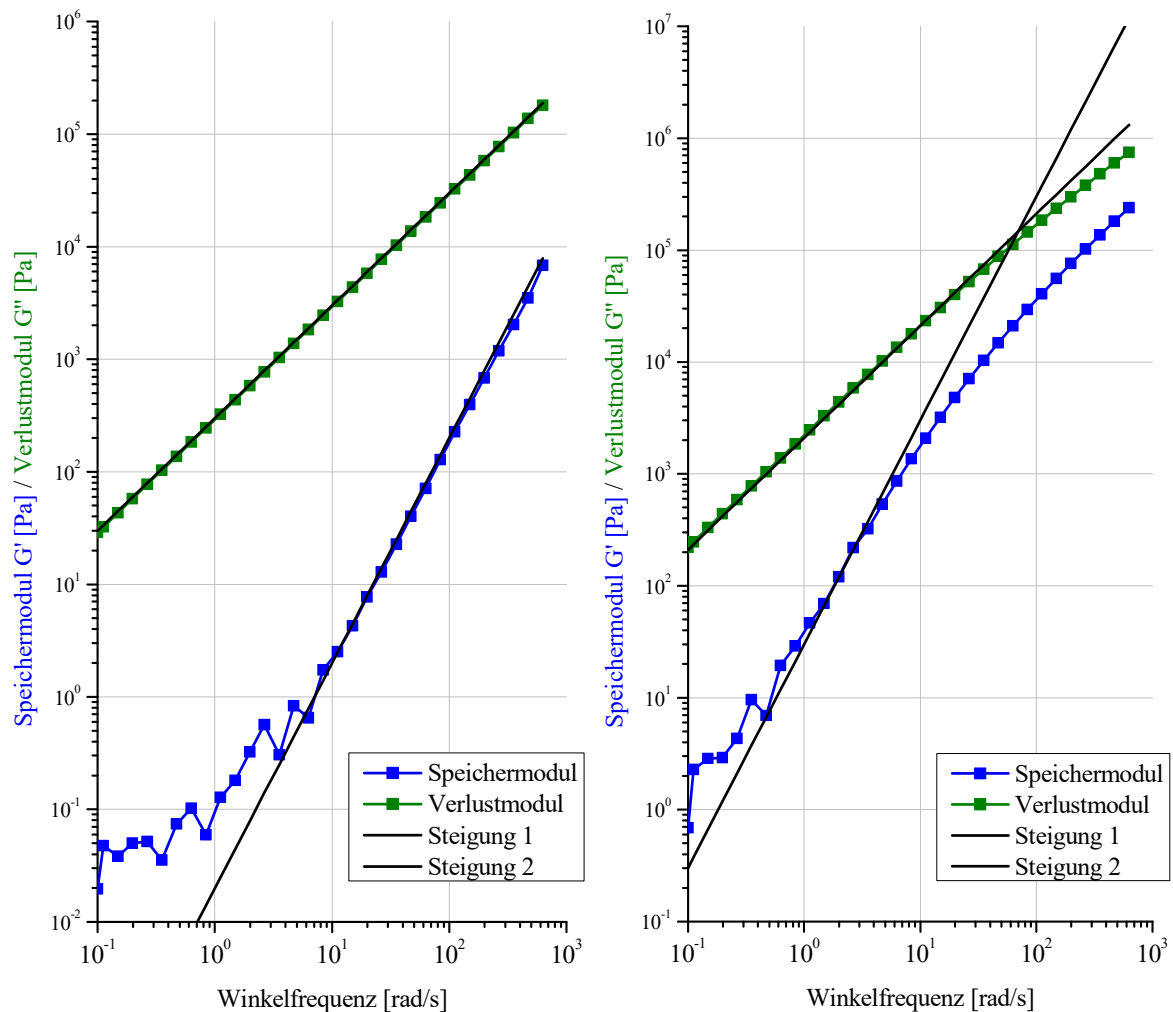


Abbildung 45: Oszillationsmessung zur Visualisierung der Gelierung. Links: nicht geliert, Rechts: geliert.

Das linke Bild aus Abbildung 45 stellt den ersten Teil der Reaktion bis ca. 150 Minuten dar, was einem Umsatz von 71,3% entspricht. Es zeigt das Speichermodul mit einer Steigung von 2 und das Verlustmodul mit einer Steigung von 1, was bedeutet, dass die Struktur des Produkts keine Merkmale für Vergelung trägt. Dies wird zusätzlich durch den Umsatz von 71,3% gestützt, bei dem nach Flory und Kienle *et. al.* noch keine Gelierung einsetzt. Das rechte Bild der Abbildung 45 stellt den letzten Abschnitt der Reaktion ab einer Reaktionszeit

von etwa 270 Minuten dar, bei der ein Umsatz von 81% erreicht wird. Zu sehen ist, dass die Steigungen 1 und 2 der Moduln nur in einem eingeschränkten Bereich erzielt werden, was auf eine beginnende Gelierung des Produkts hindeutet. Dies kann durch den höheren Umsatz von 81% bestätigt werden. Nach den Berechnungen von Flory und den Experimenten von Kienle *et. al.* ist bei diesem Umsatz von Gelierung auszugehen.

Weiterhin besitzt die Probe vor einsetzen der Gelierung eine gewichtsmittlere Molmasse (M_w) von rund 3.000 g/mol (UV-Detektor) und eine Viskosität von ca. 140 Pa·s bei 60°C. Bei dieser Temperatur hat das Produkt eine Viskosität bei der es gut verarbeitet werden kann, um zum Beispiel Aushärtungen zur Prüfkörperherstellung durchzuführen. Wird die Viskosität in Hinblick auf die Zielparameter betrachtet, so sollte die Synthese nach einer Reaktionszeit von 150 bis 210 Minuten abgebrochen werden, um bei Raumtemperatur Produkte mit geringer Viskositäten zu erzielen. Für industrielle Anwendungen ist eine höhere Viskosität, also die Verarbeitung bei erhöhter Temperatur möglich und stellt keine Schwierigkeiten dar.

Zur weiteren Optimierung und Anpassung der Produkteigenschaften an die Zielparameter wurde diese Reaktion wiederholt (MG92) und nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden abgebrochen. Dieses Produkt besitzt eine Säurezahl von 109 mg/g Probe, was einem Umsatz von 75,5% entspricht. In der nebenstehenden Abbildung 46 ist die rheometrische Messung des Oszillationsversuchs zur Nachverfolgung der Gelierung dargestellt. Zu sehen sind das Speichermodul mit einer Steigung von 2 und das Verlustmodul mit einer Steigung von 1, was darauf hindeutet, dass die Struktur des Produkts keine Eigenschaften für Vergelung zeigt. Dies steht im Einklang zu den Betrachtungen von Kienle und Flory, dass erst oberhalb eines Umsatzes von 76,5% Gelierung auftritt.

Weiterhin besitzt das Produkt eine mittlere Molmasse von ca. 1.500 g/mol und eine sehr niedrige Viskosität von 8,8 Pa·s bei 60 °C und hat bei 20°C einen Wert von 1.680 Pa·s. An Hand der Arrhenius-Beziehung kann eine Fließaktivierungsenergie von 95 kJ/mol ermittelt

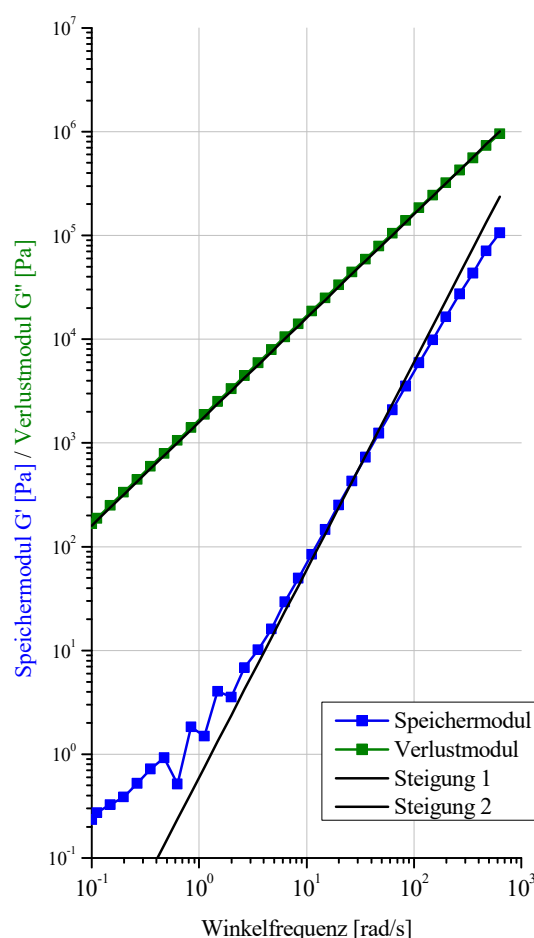


Abbildung 46: Oszillationsmessung zur Bestimmung der Gelierung.

werden, was auf Verzweigungen innerhalb der Struktur deutet. Die Eigenschaften des flüssigen Produkts entsprechen den definierten Zielparametern, weshalb mit diesem Produkt weiterführende Untersuchungen bezüglich Aushärtungsverhalten, Glasübergangstemperatur und mechanische Eigenschaften durchgeführt wurden. Zur Analyse der mechanischen Eigenschaften muss das Produkt, wie bereits in Kapitel 4.3.1 beschrieben, ausgehärtet werden, um Prüfkörper herzustellen. Für DMTA-Messungen zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur werden analog stäbchenförmige Prüfkörper hergestellt und mit dem Rheometer im oszillationsversuch analysiert. Hierbei wird der Prüfkörper in die Rectangular-Geometrien mit einer Kraft von 30 N eingespannt. Anschließend wird der Prüfkörper und mit einer Heizrate von 2 K/min auf 120°C aufgeheizt und danach wieder auf 30°C abgekühlt. Die Frequenz bleibt konstant bei 10 Hz und die Deformation beträgt 0,01%. Das Messergebnis ist in Abbildung 47 dargestellt.

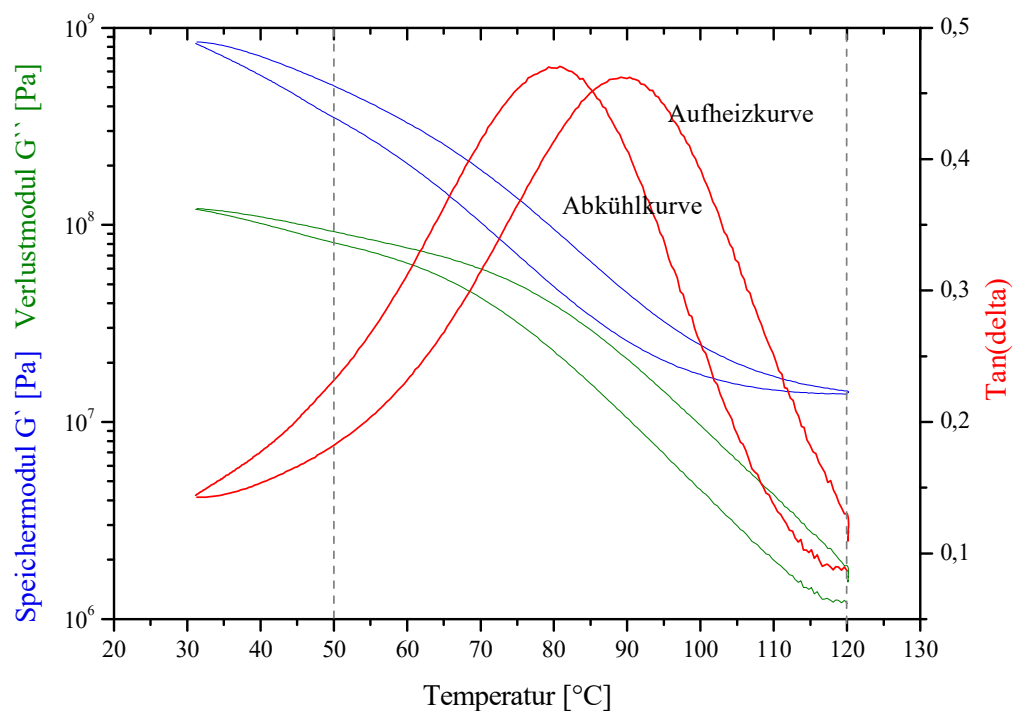


Abbildung 47: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Glycerin, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .

In Abbildung 47 ist das Speichermodul G' , das Verlustmodul G'' und die $\tan\delta$ -Kurve dargestellt. Die rechten Kurven entsprechen der Aufheizung und die linken Kurven der Abkühlung. Aufgrund von Trägheitseffekten sind diese nicht Deckungsgleich (Abbildung 47). Würde eine langsamere Heiz- bzw. Kühlrate verwendet werden, so hätte das System mehr Zeit sich anzupassen und die Kurven würden sich annähern. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist das ausgehärtete Produkt ein starrer Festkörper, er befindet sich

im sogenannten „Glaszustand“. Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist das Produkt je nach Vernetzungsgrad ein mehr oder weniger flexibler Festkörper.^[172]

Aus Abbildung 47 geht hervor, dass das Produkt eine Glasübergangstemperatur von 89°C (Aufheizkurve) besitzt, was im definierten Bereich der Zielparameter liegt. Der angestrebte Bereich der Zielparameter ist in der Abbildung durch die senkrechten gestrichelten Linien dargestellt, woraus zu erkennen ist, dass Glasübergangstemperaturen zwischen 50 und 120°C angestrebt werden. In der folgenden Abbildung ist beispielhaft eine DMTA-Messung eines kommerziellen UP-Harzes, dem Laminierharz LH7 dargestellt. Dieses UP-Harz besitzt eine Glasübergangstemperatur von 98°C (Abbildung 48).

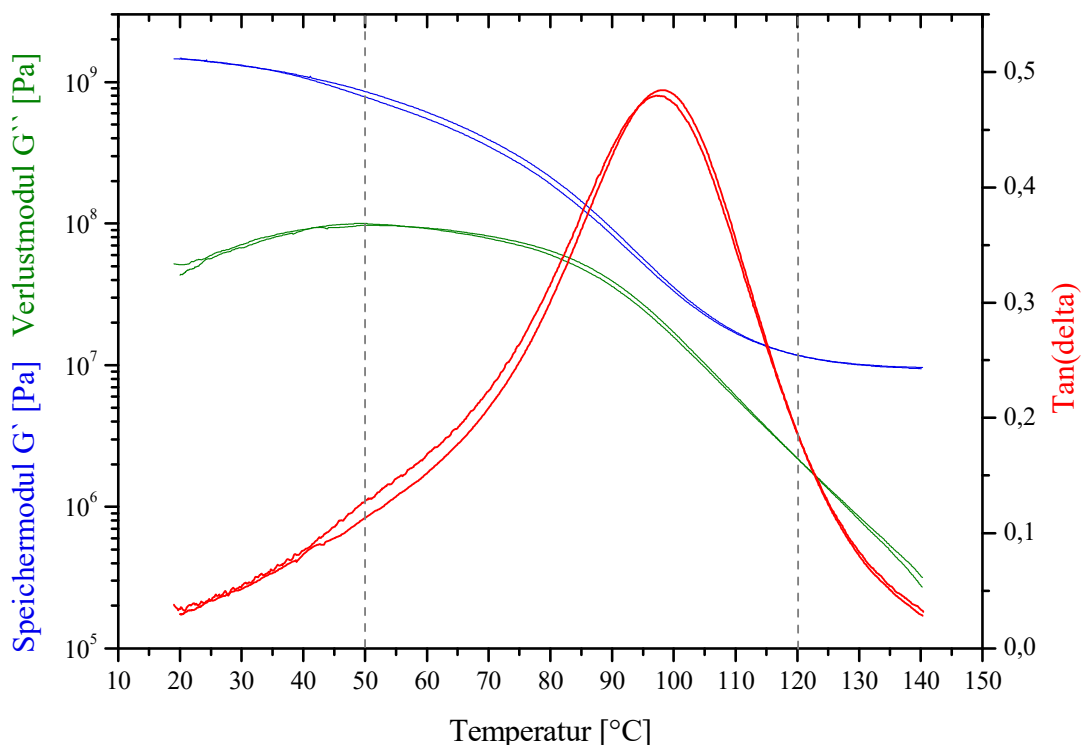


Abbildung 48: Bestimmung der Glasübergangstemperatur ($T_g = 98^\circ\text{C}$) eines handelsüblichen Polyesterharzes.

Kommerzielle UP-Harze beinhalten bis zu 50% Reaktivverdünner in Form von Styrol, welches zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur führt. Das UP-Harz LH4 besitzt eine Glasübergangstemperatur von 114°C. Werden dem LH4 40% Styrol entzogen verringert sich die Glasübergangstemperatur sehr stark auf 77°C. Aufgrund dieser Beobachtung wurde dem Produkt aus Itaconsäure und Glycerin 10% eines biobasierten Reaktivverdünners (Dimethylitaconat, DMI) beigemischt, um zu prüfen, ob die Glasübergangstemperatur ebenfalls erhöht werden kann.

Weiterführend wurde dieser Prüfkörper einem Cysel-Test unterzogen. Diese Messung verläuft analog zu der bereits beschriebenen DMTA-Messmethode. Zusätzlich wurde der Prüfkörper mehrmals auf 120°C erhitzt und wieder auf 25°C abgekühlt. Das Ergebnis ist in der nächsten Abbildung dargestellt. Diese Messung wird durchgeführt, um zum einen die Glasübergangstemperatur T_g zu ermitteln und zum anderen die Stabilität beziehungsweise Nachhärtungsprozesse zu beobachten. Aus Abbildung 49 geht hervor, dass durch das Hinzufügen von 10% DMI die Glasübergangstemperatur um 10°C also auf 99°C (Aufheizkurve) erhöht werden konnte und ist somit vergleichbar zu handelsüblichen Polyesterharzen und sich im Bereich der definierten Zielparameter befindet.

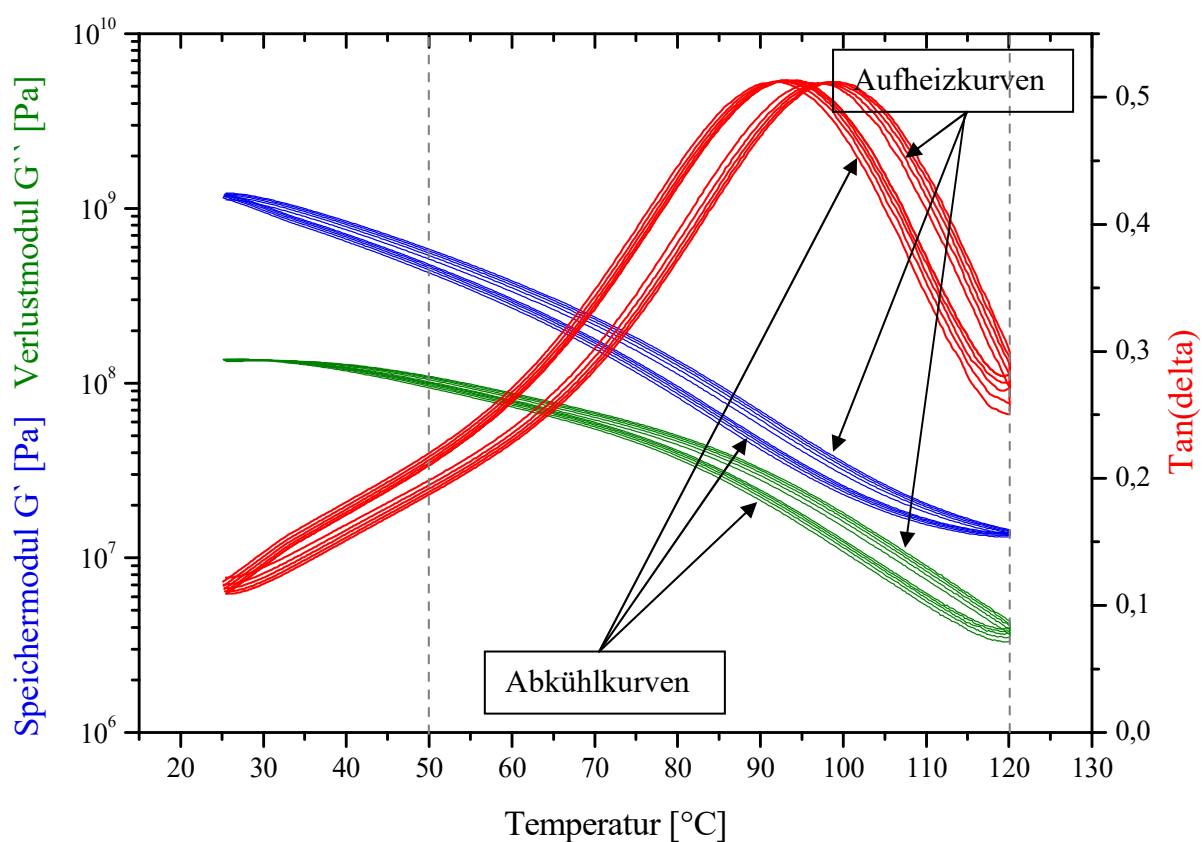


Abbildung 49: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Glycerin und 10 % DMI, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .

Zur Bewertung des Prüfkörpers, wird die DMTA-Messung mehrfach hintereinander durchgeführt, um Veränderungen oder sogar ein Zerbrechen zu beobachten. Aus Abbildung 49 ist ersichtlich, dass der Prüfkörper aus Itaconsäure und Glycerin mit 10% DMI als Reaktivverdünner selbst nach 4 Cyclen sich kaum verändert hat. Die geringfügige Verschiebung der Kurven ist, wie auch bei dem kommerziellen UP-Harz LH7 (Abbildung 40), auf Nachhärtungsprozesse zurückzuführen. Weiterhin weist der Prüfkörper einen geringen Schrumpf von 0,13% auf, was ebenfalls die Nachhärtungsprozesse widerspiegelt und

vergleichbar zu dem Schrumpf des kommerziellen UP-Harz LH7 ist. Dies bedeutet, dass der Prüfkörper der enormen Belastung des mehrmaligen Aufheizens auf 120°C und jeweils wieder Abkühlen auf 25°C problemlos standhält und für Anwendungen unterhalb seiner Glasübergangstemperatur geeignet ist. Generell sind die Kurvenverläufe dieses biobasierten Produkts (Abbildung 49) sehr ähnlich zu denen des LH7-Harzes (Abbildung 40), was bedeutet, dass das Produkt aus Itaconsäure und Glycerin hinsichtlich seiner thermischen und mechanischen Stabilitäten genauso gut für UP-Harzanwendungen geeignet ist wie das LH7-Harz.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass dieses Produkt aus Itaconsäure und Glycerin im Verhältnis 3:4 gute Eigenschaften aufweist, die sich mit den definierten Zielparametern decken. Dies bedeutet, dass das Produkt im Molmassenbereich von 1.000 – 1.500 g/mol mit dem dazugehörigen Viskositätsbereich von 180 – 1.680 Pa·s bei 20°C grundsätzlich für UP-Harzanwendungen geeignet ist.

4.4.3 Verwendung von Pentaerythrit als biobasierte Alkoholkomponente

Um weitere biobasierte Produkte herzustellen, wurde für die folgende Polyestersynthese das B₄-Monomer Pentaerythrit mit Itaconsäure im Verhältnis 4:3 analog zu dem allgemeinen Syntheseprotokoll durchgeführt. Pentaerythrit wurde als Monomer verwendet, da es biobasiert, kommerziell erhältlich, ein bereits viel verwendetes Monomer für die Polymersynthese ist und alle 4 Alkohol-Funktionen die gleiche Reaktivität besitzen, weshalb es ein „echtes“ B₄-Monomer darstellt. Nach Hult *et. al.*^[30] tritt durch die Verwendung von steifen Kernmolekülen der Gelpunkt später ein, wodurch ein höherer Umsatz erreicht werden kann. Die Schmelztemperatur des Pentaerythrits beträgt 262°C, weshalb die Synthese bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 190°C durchgeführt wurde, da sich das Pentaerythrit bei dieser Temperatur in der Itaconsäureschmelze löst. Bei geringeren Temperaturen fällt es kristallin in der Itaconsäureschmelze aus und es kommt zu keiner Reaktion (Abbildung 50: schematische Reaktionsgleichung).

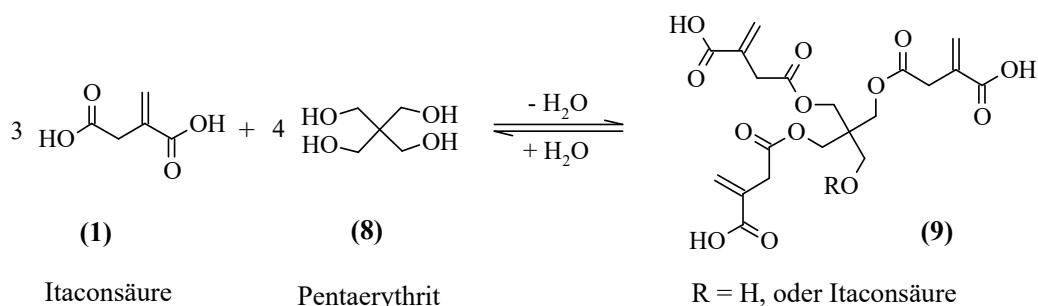


Abbildung 50: Reaktion von Itaconsäure mit Pentaerythrit zum Poly(pentaerythritylitaconat).

Wird bei dieser Reaktion *p*-Toluolsulfonsäure (MG98) als Katalysator verwendet, so tritt eine rasche Vergelung schon nach 20 Minuten nach Katalysatorzugabe ein und lässt sich für weitere Analysen in den entsprechenden Lösemitteln nicht lösen. Mit Dibutylzinnoxid als Katalysator (MG100 und 102) wird nach 2,5 Stunden Reaktionszeit ein orangebraunes, glasartiges Produkt mit hoher Viskosität erhalten. Die Viskosität des Produkts ist ab 80°C messbar und beträgt bei dieser Temperatur 645 Pa·s. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Reaktion zusammengetragen. Hier wurden die Viskositäten der Proben bei 70°C gemessen.

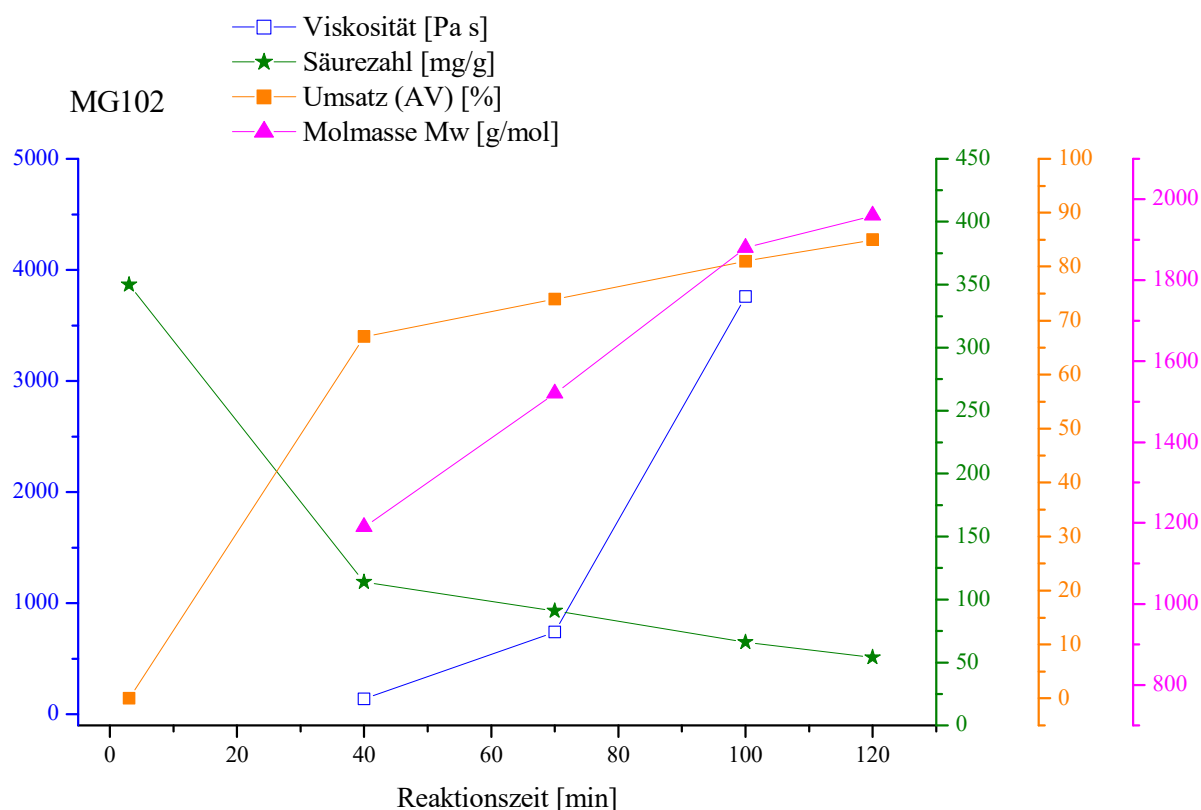


Abbildung 51: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion aus Itaconsäure und Pentaerythrit im Verhältnis 3:4 mit Dibutylzinnoxid als Katalysator. Viskositäten gemessen bei 70°C.

Aus der Abbildung 51 geht hervor, dass das Produkt eine Molmasse von ca. 2.000 g/mol und eine Säurezahl von 54 mg/g Probe besitzt, was sich im Rahmen der Zielparameter befindet. Durch die Arrhenius-Beziehung lässt sich eine Fließaktivierungsenergie von 101 kJ/mol bestimmen, was auf verzweigte Strukturen hinweist. Für die Reaktion ergibt sich ein Umsatz von 85%, was mit einer beginnenden Gelierung einhergeht. Dies wird durch den Oszillationsversuch im Rheometer (Abbildung 52) verdeutlicht, indem das Speichermodul die Steigungen von 2 in einem eingeschränkten Bereich geringfügig erreicht. Da die Viskositäten aller Proben erst ab einer Temperatur von 70°C messbar sind, wird dieser Synthesestrang mit Pentaerythrit als B₄-Alkoholkomponente aufgrund der hohen Viskositäten nicht weiterverfolgt.

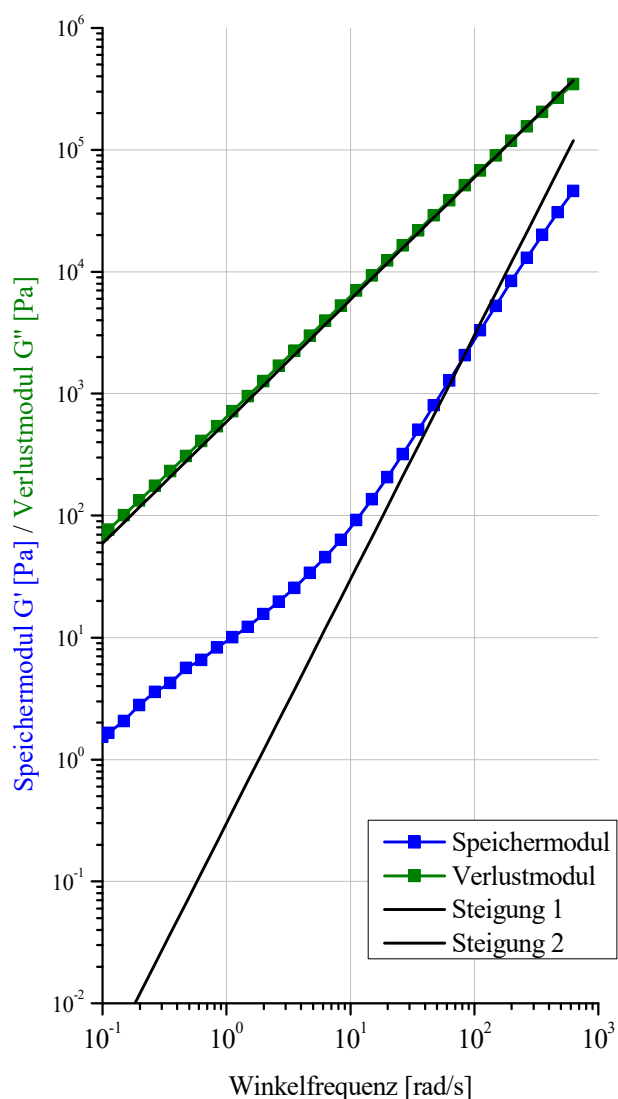


Abbildung 52: Oszillationsmessung zur Bestimmung der Gelierung.

Durch die glasartige Viskosität des Produkts, lassen sich Prüfkörper zur Ermittlung von mechanischen Eigenschaften oder der Glasübergangstemperatur nicht reproduzierbar herstellen. Eine Viskositätserniedrigung durch die Verwendung von Reaktivverdünnern ist nicht durchführbar, da sie mit dem Polymer nicht mischbar waren und sich an der Oberfläche nach sehr kurzer Zeit wieder abgesetzt haben. Ziel dieser Synthese war die Herstellung eines weiteren biobasierten Produkts, was gelungen ist, dennoch weist das Produkt ungeeignete Eigenschaften auf.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Viskositäten aller Proben sehr hoch sind, was für UP-Harzanwendungen ungeeignet ist. Eine Viskositätserniedrigung durch die Verwendung von Reaktivverdünnern war erfolglos, da sie mit dem Polymer nicht mischbar waren und sich an der Oberfläche wieder abgesetzt haben. Da die Viskosität des Produkts

ungeeignet ist und sich weit außerhalb der Zielparameter befindet, wird Pentaerythrit als reine Alkoholkomponente nicht weiter eingesetzt.

4.4.4 Verwendung von Glycerin als biobasierte Alkoholkomponente und Pentaerythrit als Kernmolekül

Zur Verminderung der Gelierung wurde Pentaerythrit mit 1 mol-% als Kernmolekül zur Reaktion aus Itaconsäure und Glycerin im Verhältnis 1:1 zugegeben. Die Untersuchungen von H. Magnusson, E. Malström und A. Hult haben gezeigt, dass durch die Verwendung eines Kernmoleküls eine Tendenz zur Vergelung selbst nach 4 Tagen Reaktionszeit bei 140°C ausblieb.^[30] Bei der Synthese ohne Kernmolekül, kam es nach wenigen Stunden zur Vergelung des Produkts mit gummiartigen und unlöslichen Eigenschaften. Demzufolge ist nach Hult *et. al.* ist ein Vorteil für die Verwendung von steifen Kernmolekülen, dass der Gelpunkt später oder sogar gar nicht eintritt, was bedeutet, dass ein höherer Umsatz erreicht werden kann und gleichzeitig weniger Restmonomere im Reaktionsprodukt enthalten sind.^[129, 196] In Abbildung 53 ist die Reaktionsgleichung schematisch dargestellt.

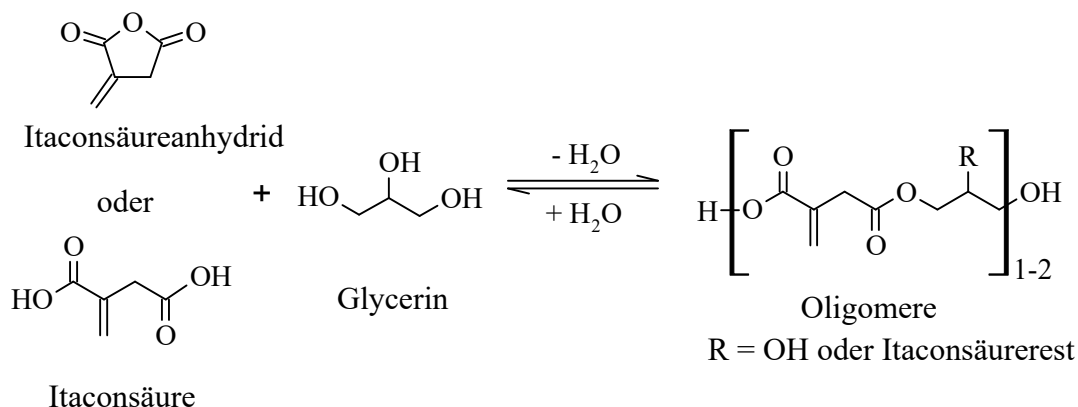


Abbildung 53: Reaktion von Itaconsäure mit Glycerin zum Präpolymer (schematisch).

Hierfür wurden unterschiedliche Reaktionen zur Synthese von Oligomeren (Abbildung 53) durchgeführt, die anschließend mit Pentaerythrit als Kernmolekül zum Polymer umgesetzt wurden. Die Reaktionsansätze sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Übersicht der verwendeten Reaktionspartner und deren Verhältnisse zueinander.

Produkt	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Katalysator
Oligomere aus Vorkondensation				
IGP	Itaconsäure	Glycerin	1:1	Pentaerythrit 100:1 ohne
IGP- <i>p</i> TS	Itaconsäure	Glycerin	1:1	Pentaerythrit 100:1 <i>p</i> -Toluolsulfonsäure
IGP-Sn	Itaconsäure	Glycerin	1:1	Pentaerythrit 100:1 Dibutylzinnoxid

Anmerkung 4: I: Itaconsäure; G: Glycerin; P: Pentaerythrit; *p*TS: *p*-Toluolsulfonsäure; Sn: Dibutylzinnoxid.

Es wurden Synthesen mit Itaconsäure und Glycerin im Verhältnis 1:1 mit und auch ohne Katalysator in Anlehnung an die Veröffentlichung von Zhao *et. al.* durchgeführt.^[110] Als Katalysatoren wurden *p*-Toluolsulfonsäure und Dibutylzinnoxid verwendet. Die Reaktionen wurden zunächst für 2,5 Stunden bei 170°C durchgeführt. Nach dieser Vorkondensation wurden die erhaltenen Oligomere mit dem Kernmolekül Pentaerythrit im Verhältnis 100:1 versetzt und für weitere 4,5 Stunden bei 170°C zur Reaktion gebracht. Die Katalysatorzugabe erfolgte 30 Minuten nachdem Pentaerythrit zugegeben wurde. In allen Reaktionen wurde der Stabilisator 2-Methylhydrochinon zum Schutz der Doppelbindung verwendet, weiterhin wurde der Druck kontinuierlich gemäß der Standard-Synthesevorschrift verringert. Bei der Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäure wurde das Endvakuum nicht erreicht, da das Produkt bereits nach 3 Stunden Reaktionszeit vergelte. Das sich während der Reaktion bildende Kondensat wird kontinuierlich destillativ und bei verringertem Druck entfernt, um Rückreaktionen auszuschließen. In Abbildung 54 ist die Reaktion der Oligomere mit dem Pentaerythrit schematisch vorgestellt. Das dargestellte Produkt besitzt eine Molmasse von 2.184 g/mol.

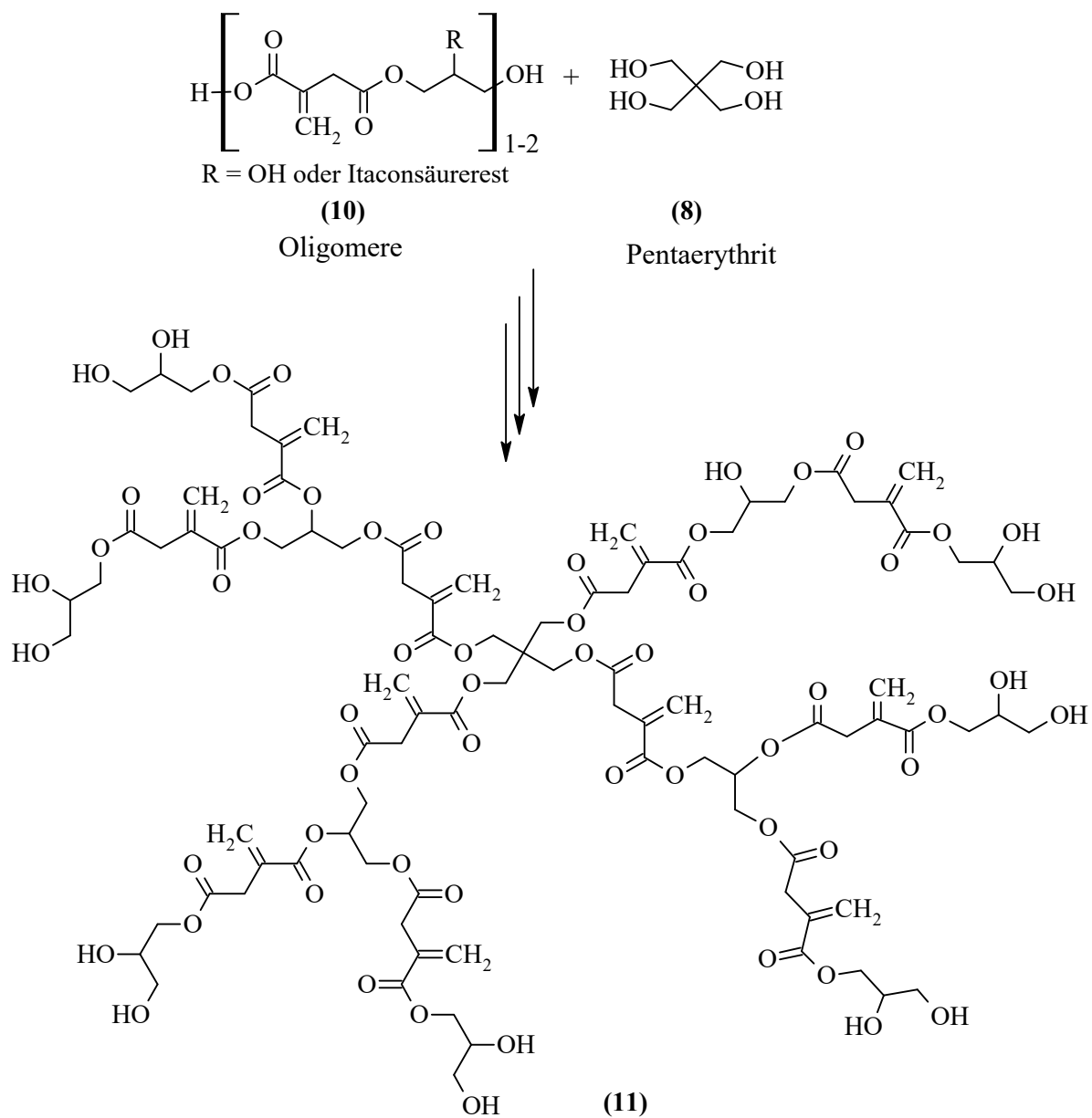


Abbildung 54: Reaktion der Oligomere mit Pentaerythrit zum hypervernetzten Polyester (schematisch).

Bei allen Reaktionen dieses Typs wurden nahezu farblose bis hellgelbe Produkte mit unterschiedlichen Viskositäten und Molmassen erhalten. Durch die Zugabe des *p*-Toluolsulfonsäurekatalysators intensiviert sich die Farbe zu einem kräftigen gelb bis orange und die Reaktionen endeten bereits 1 Stunde später mit starker Vergelung, wobei die Vergelung bereits 5 Minuten nach Zugabe der *p*-Toluolsulfonsäure einsetzt (vgl. Abbildung 55 und Abbildung 56). Der Katalysator Dibutylzinnoxid hat weder Farbintensivierung noch Vergelung bei der gewählten Reaktionszeit zur Folge.

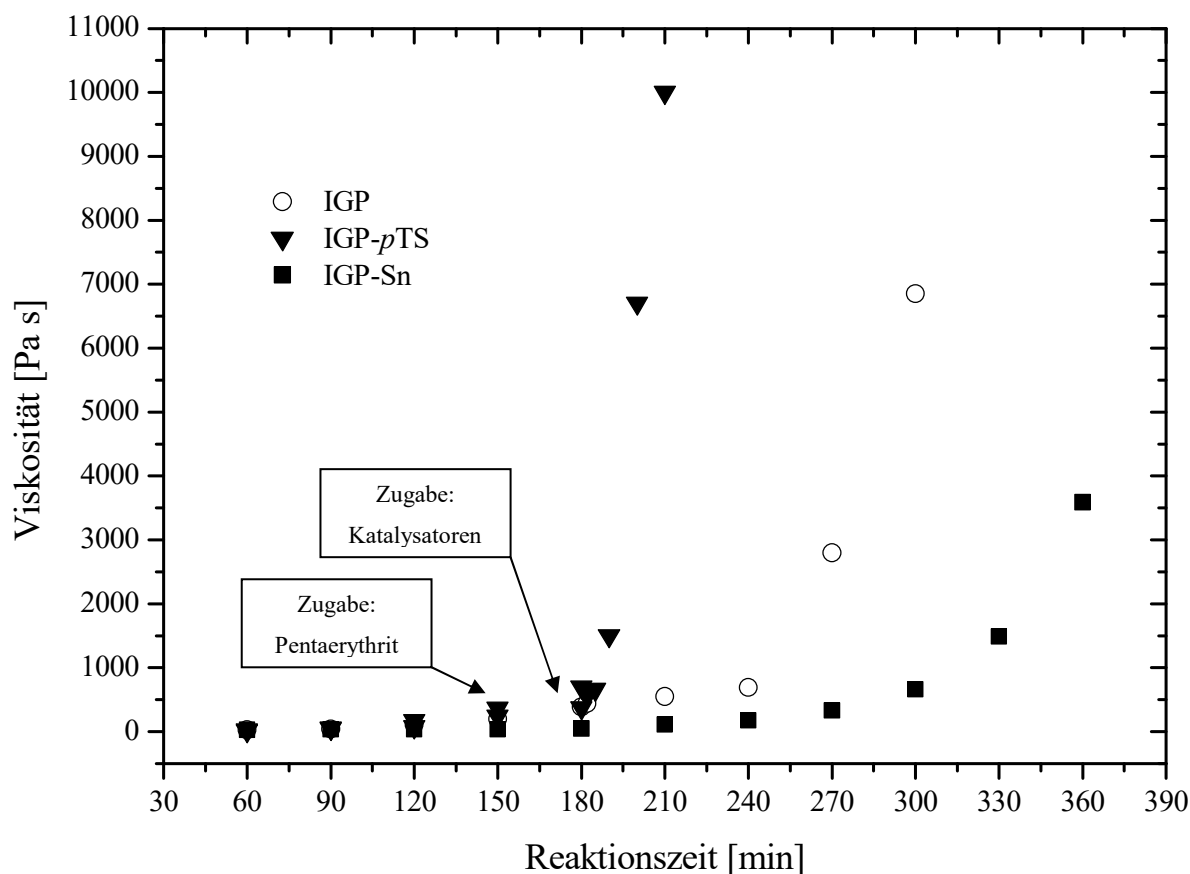


Abbildung 55: Vergleich der Viskositäten ohne Katalysator und mit *p*-Toluolsulfonsäure bzw. Dibutylzinnoxid.

In Abbildung 55 sind die Viskositäten der durchgeführten Reaktionen über die Reaktionszeit dargestellt. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Viskosität der dargestellten Reaktionen nach Zugabe der *p*-Toluolsulfonsäure nach einer Reaktionszeit von 180 Minuten sehr stark ansteigt. Nach 5 Minuten verdoppelt sich die Viskosität von 350 Pa·s auf 700 Pa·s und ist nach insgesamt 30 Minuten nicht mehr messbar, da die Vergelung sehr stark fortgeschritten ist. Bei der Vergleichsreaktion ohne Katalysator steigt die Viskosität erst nach 240 Minuten an und bei der Reaktion mit dem Dibutylzinnoxid-Katalysator nimmt die Viskosität schrittweise nach ca. 300 Minuten zu. In Abbildung 56 sind die Molmassen der betrachteten Reaktionen über die Reaktionszeit aufgetragen. Nach 150 Minuten wurde Das Pentaerythrit hinzugefügt

und bis zu diesem Zeitpunkt zeigen alle Reaktionen einen gleichen Kurvenverlauf. Nach 180 Minuten wurden die Katalysatoren zugegeben und es wird deutlich, dass wie die Viskositäten auch die Molmassen bei den Reaktionen mit *p*-Toluolsulfonsäure sehr stark ansteigen. Bei der Vergleichsreaktion ohne Katalysator steigt die Molmasse gleichmäßig an und im Falle des verwendeten Sn-Katalysators etwas schneller, weshalb dieser Katalysator für alle folgenden Reaktionen ausgewählt wurde. Der drastische Anstieg der Viskosität und der Molmasse nach Zugabe der *p*-Toluolsulfonsäure könnte auf unerwünschte Nebenreaktionen, wie Cyclisierungen oder die Ordelt-Reaktion^[176, 197, 198] zurückzuführen sein. Bei der Ordelt-Reaktion reagiert eine Alkoholfunktion des Glycerins oder des Pentaerythrits mit der Doppelbindung der Itaconsäure zu einem Ether^[176, 197, 198] und es resultieren vergelte Produkte.

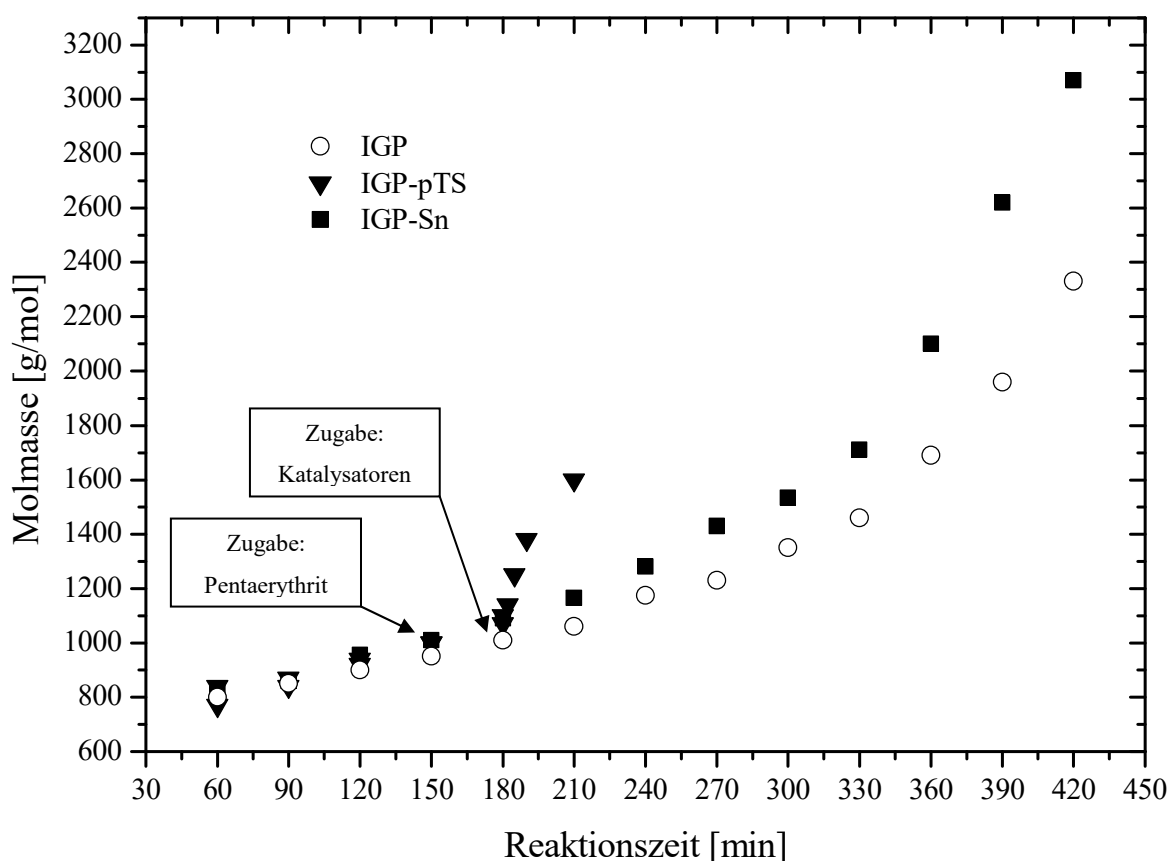


Abbildung 56: Vergleich der Molmassen ohne Katalysator und mit *p*-Toluolsulfonsäure bzw. Dibutylzinnoxid.

Diese Vergelung kann durch rheologische Messungen, wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, identifiziert werden (Abbildung 57).

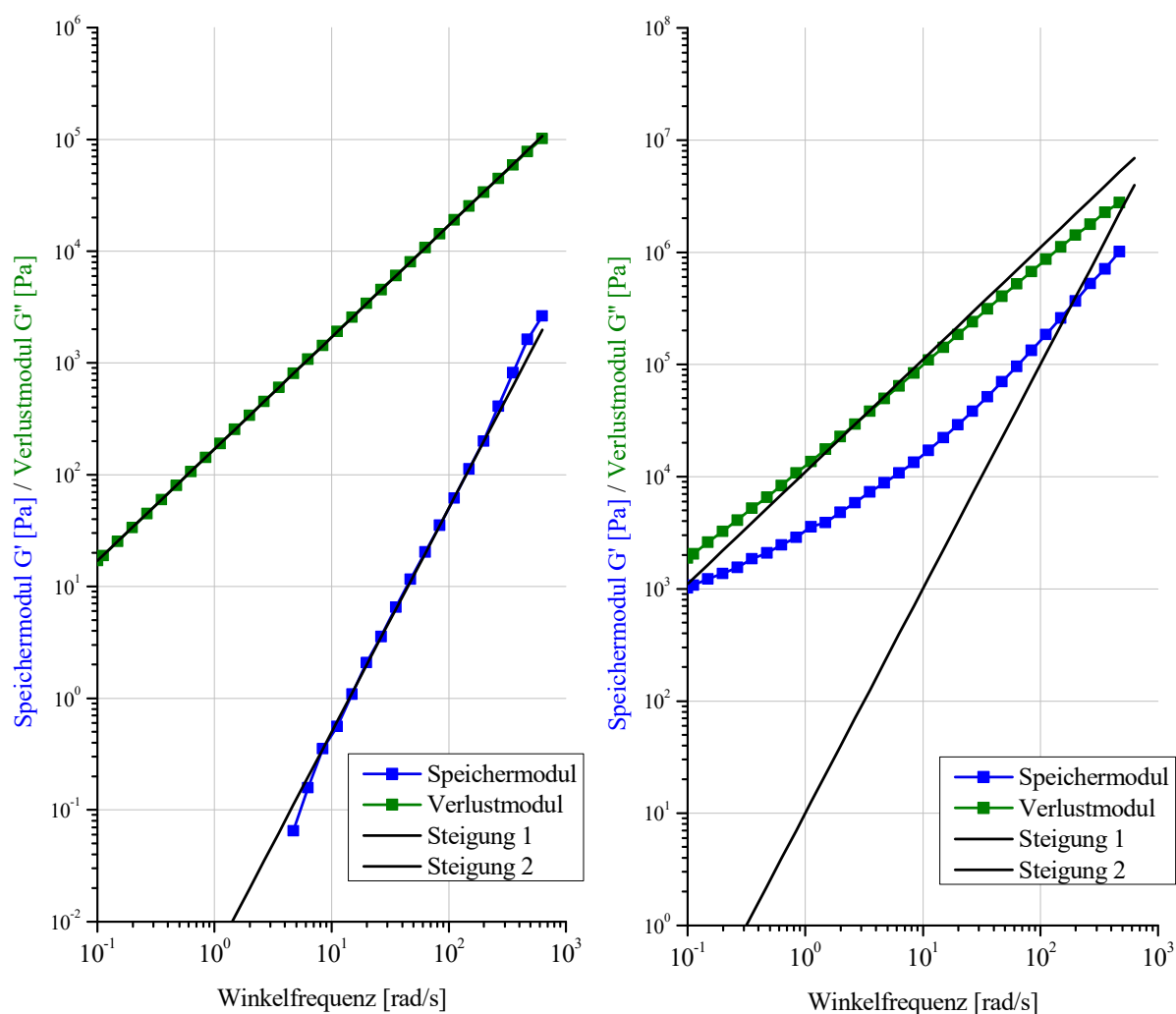


Abbildung 57: Oszillationsmessungen zur Bestimmung der Gelierung. Links: vor Zugabe der *p*-Toluolsulfonsäure. Rechts: Nach Zugabe des Katalysators.

Aus Abbildung 57 ist ersichtlich, dass unmittelbar vor der Zugabe des Katalysators *p*-Toluolsulfonsäure (linkes Diagramm) die Steigungen 1 und 2 der Verlust- und Speichermoduln erreicht werden. Nach der Zugabe des Katalysators (rechtes Diagramm) werden die Steigungen 1 und 2 der beiden Moduln nicht erreicht, was auf vergelte Strukturen zurückzuführen ist, was bedeutet, dass *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator für diesen Reaktionstyp ungeeignet ist und nicht weiter verwendet wurde.

In der nebenstehenden Abbildung 58 ist zum Vergleich die rheologische Messung mit dem Katalysator Dibutylzinnnoxid nach einer Reaktionszeit von ca. 7 Stunden dargestellt. Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Steigungen 1 und 2 der Verlust- und Speichermoduln sehr gut erreicht werden, was bedeutet, dass selbst nach dieser langen Reaktionszeit noch keine Gelierungseffekte eingetreten sind. Aufgrund dessen ist dieser Katalysator für diesen Reaktionstyp geeignet und wird für weitere Synthesen verwendet.

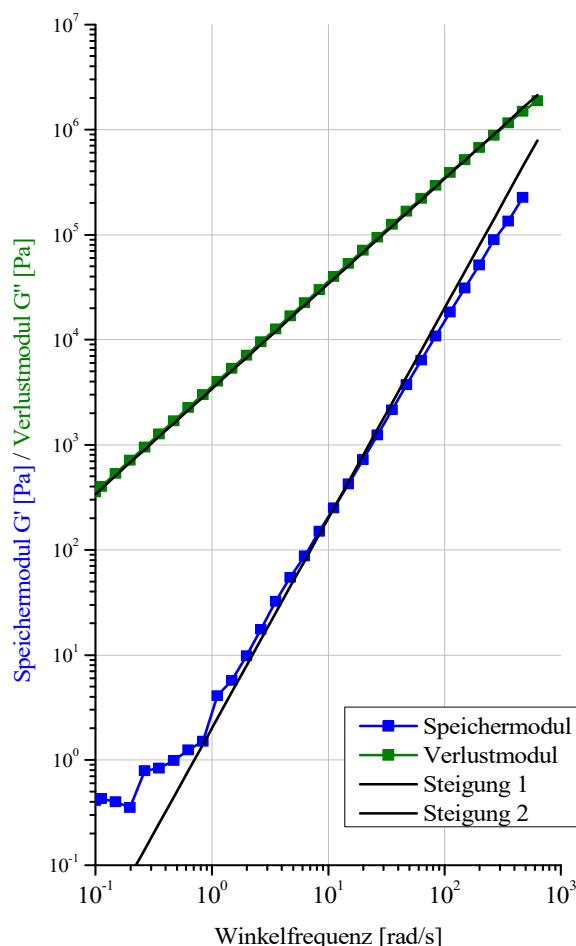


Abbildung 58: Oszillationsmessung der Reaktion mit Dibutylzinnnoxid als Katalysator.

Die Ergebnisse bezüglich Molmassen, Viskositäten bei 20°C und 40°C, sowie die Fließaktivierungsenergien aus den betrachteten Reaktionen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen mit Pentaerythrit als Kernmolekül.

Produkt	η_0 [Pa·s]		Reaktions- zeit [h]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	E_A [kJ/mol]
	20°C	40°C					
IGP	n. b.	1.200	7	1.400	2.060	3.200	106
IGP- <i>p</i> TS	700	35	3	960	1.100	1.300	93
IGP-Sn	n. b.	3.800	7	1.680	3.070	5.900	130

Anmerkung 5: I: Itaconsäure; G: Glycerin; P: Pentaerythrit; *p*-TS: *p*-Toluolsulfonsäure; Sn: Dibutylzinnnoxid.

Werden die Ergebnisse aus Tabelle 14 untereinander verglichen, so ist ersichtlich, dass bei den Reaktionen ohne Katalysator geringere Molmassen (M_w) von 2.060 g/mol und Viskositäten von 1.200 Pa·s bei 40°C nach einer Reaktionszeit von 7 Stunden resultieren. Die Verwendung

des Dibutylzinnoxid-Katalysators hat zur Folge, dass die höchsten Molmassen (M_w) von 3.070 g/mol und auch die höchste Viskosität von 3.800 Pa·s bei 40°C erhalten werden. Diese Viskosität ist immer noch gut zu handhaben und verarbeiten für weitere Untersuchungen. Wird der Katalysator *p*-Toluolsulfonsäure verwendet, geliert die Reaktion bereits nach kurzer Zeit vollständig durch, weshalb von dem Endprodukt keine Ergebnisse vorliegen. Das Endprodukt ist nicht schmelzbar und auch unlöslich in organischen Lösemitteln, wodurch weder Viskosität noch Molmassen bestimmt werden konnten. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass in den Reaktionen mit *p*-Toluolsulfonsäure entweder thermische Vernetzung über die Doppelbindung, Cyclisierungen oder intramolekulare Veresterung stattgefunden haben und daher die Viskosität dieser Produkte unmittelbar nach Katalysatorzugabe so stark zunehmen (vgl. Abbildung 55). In Tabelle 14 sind daher nur Ergebnisse von der Probe unmittelbar vor der Katalysatorzugabe, was nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden der Fall war, enthalten.

Weiterführend wurde von den Reaktionen ebenfalls die Arrhenius-Beziehung aufgestellt, um die Fließaktivierungsenergien zu ermitteln. Wird Tabelle 3 mit Tabelle 14 verglichen, ist zu erkennen, dass bei allen Synthesen verzweigte Strukturen vorliegen, da verzweigte Systeme ab einer Fließaktivierungsenergie von ca. 70 kJ/mol auftreten. Die Fließaktivierungsenergie der Reaktion IGP-*p*TS hat nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden, bevor ein Katalysator zugegeben wurde, einen Wert von 93 kJ/mol erreicht. Bei Reaktion IGP wird nach einer Reaktionszeit von 7 Stunden ein Wert von 106 kJ/mol erzielt. Somit sind diese Produkte im Bereich der verzweigten Strukturen, aber noch etwas unter dem Wert der hypervverzweigten Boltorn-Strukturen. Dies deutet auf einen hohen Grad an Verzweigungen hin, dennoch sind lineare Abschnitte innerhalb der Struktur nicht auszuschließen. Für die synthetisierten Polyester aus der Reaktionsreihe IGP-Sn wurden Aktivierungsenergien von 130 kJ/mol ermittelt, die somit im Bereich der hypervverzweigten Strukturen liegen. Generell basieren die Verzweigungen hauptsächlich auf dem Glycerin und dem Pentaerythrit selbst, könnten aber auch durch die Ordelt-Reaktion hervorgerufenen Verzweigungspunkte, die zwischen Glycerin und der Doppelbindung der Itaconsäure entstehen. Dies führt zu unerwünschten Nebenprodukten und Strukturen, die die Viskosität erhöhen. Aufgrund dessen und der daraus resultierenden schlechten Löslichkeit in deuterierten Lösemitteln waren NMR-Messungen zur genauen Bestimmung des Verzweigungsgrades nicht möglich. Die Ermittlung der Fließaktivierungsenergie über die Arrhenius-Beziehung dient als Indiz, um den Verzweigungsgrad im Vergleich zu anderen Polymeren abschätzen zu können. Durch die Verwendung von Glycerin als Alkoholkomponente in Kombination mit Pentaerythrit als

Kernmolekül konnte ein biobasierten UP-Harz mit vergleichbarem Verzweigungsgrad zu den Boltorn-Strukturen erreicht werden, weiterhin trat nach einer Reaktionszeit von 7 Stunden keine Vergelung ein.

4.4.5 Verwendung von Diglycerin als biobasierte Alkoholkomponente

Zur weiteren Darstellung von hochverzweigten, biobasierten Polyestern, wurde Diglycerin als B₄-Monomer, beziehungsweise B₂B₂'-Monomer, verwendet. Ein weiterer Vorteil des Diglycerins ist seine kommerzielle Verfügbarkeit und seine geringere Hydrophilie, woraus Produkte gewonnen werden, die eine höhere Stabilität gegenüber Wasser aufweisen. In Abbildung 59 ist die Reaktionsgleichung dargestellt.

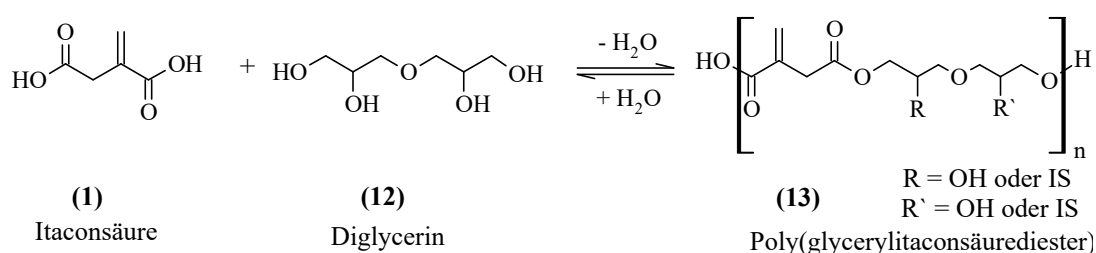


Abbildung 59: Reaktion von Itaconsäure (IS) mit Diglycerin zum Poly(diglycerylitaconat).

Diglycerin wurde mit Itaconsäure (MG93) im Verhältnis 1:1, was einem Verhältnis der Funktionalitäten von 1:2 entspricht, mit dem Katalysator Dibutylzinnoxid und dem Inhibitor 2-Methylhydrochinon analog des Standardsyntheseprotokolls verestert. Die folgende Abbildung 60 fasst die ermittelten Ergebnisse der Synthese zusammen.

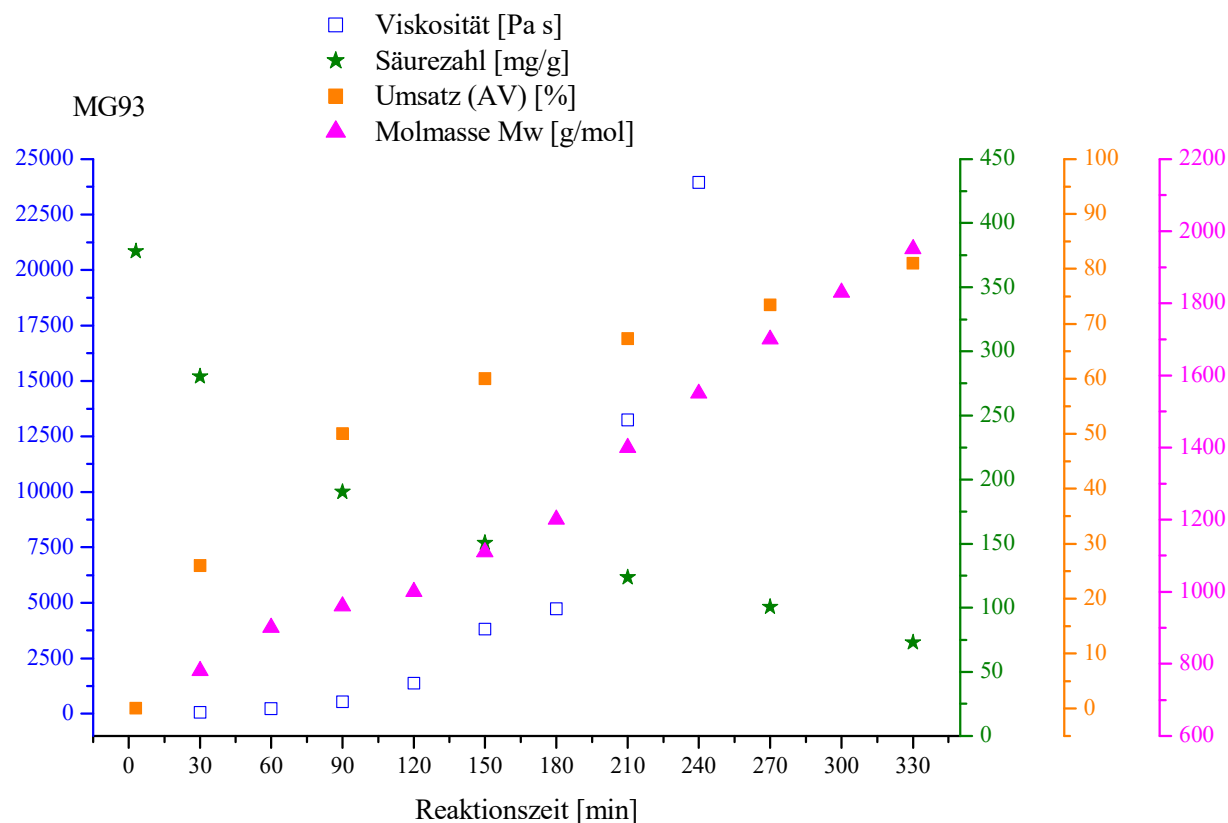


Abbildung 60: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion aus Itaconsäure und Diglycerin im Verhältnis 1:1 mit Dibutylzinnoxid als Katalysator.

Mit dieser Reaktion wurde eine Säurezahl von 73 mg/g erreicht, was einem Umsatz von 81% entspricht. Weiterhin besitzt das Endprodukt eine Molmasse von ca. 2.000 g/mol, was ebenfalls im definierten Bereich Zielparameter liegt. Die Viskosität des Produkts ist sehr hoch und bei 20°C nicht messbar. Bei erhöhter Temperatur von 60°C wird eine Viskosität von ca. 720 Pa·s gemessen. Die letzte messbare Viskosität bei 20°C gelingt nach einer Reaktionszeit von 240 min und beträgt ca. 24.000 Pa·s (Abbildung 60). Die Viskosität bei dieser Reaktion mit Diglycerin als Alkoholkomponente ist im Vergleich zur Reaktion mit Glycerin als Alkoholkomponente (vgl. Abbildung 43; $\eta_{(240 \text{ min})} = 3.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) schneller und stärker angestiegen, bis die Reaktion nach fast 6 Stunden Reaktionszeit im Reaktionskolben komplett geliert ist. Nach der Gel-Theorie von Flory ist bei dem erreichten Umsatz von über 80% mit Vergelung zu rechnen. Die Gelierung kann ebenfalls durch rheometrische Messungen betrachtet werden (Abbildung 61).

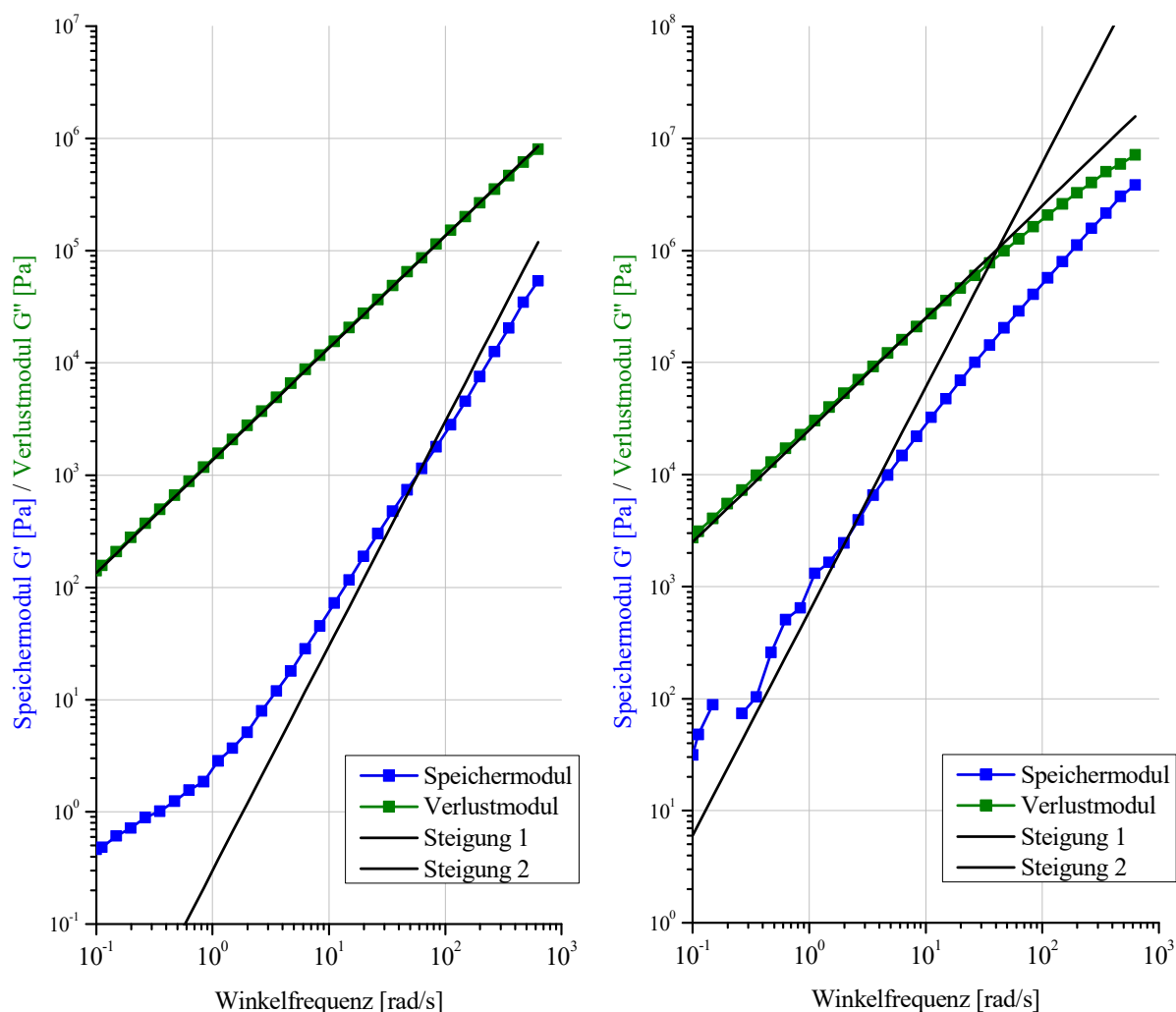


Abbildung 61: Oszillationsmessung zur Bestimmung der Gelierung mit Diglycerin als Alkoholkomponente. Links: nicht geliert, Rechts: Gelierung setzt ein.

Die linke Darstellung aus Abbildung 61 zeigt das Gelierungsverhalten der ersten Reaktionshälfte. Zu sehen sind die Verlust- und Speichermoduln, die die Steigungen von 1 und 2 gut erreichen. Die rechte Darstellung aus Abbildung 61 zeigt das Gelierungsverhalten der zweiten Reaktionshälfte ab einer Reaktionszeit von 4 Stunden, bei der ein Umsatz von ca. 70% erreicht wird. Erkennbar ist, dass bei beiden Moduln ihre Steigungen nicht mehr gut, beziehungsweise nur noch in einem eingeschränkten Bereich erreichen, was auf eine beginnende Gelierung hinweist. Eine Gelierung über die Doppelbindung ist auch in diesem Fall denkbar, da der theoretisch berechnete Wert für die Doppelbindungszahl von 855 mg/g Probe nicht erreicht wurde. Für ein Zwischenprodukt wurde ein verringerter Wert für die Doppelbindungszahl von 784 mg/g bereits nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden ermittelt. Desweiteren ist für den schnellen Anstieg der Viskosität und der letztendlichen Gelierung des Produkts die zusätzliche Hydroxylgruppe des Diglycerins im Vergleich zum Glycerin vorstellbar. Es ist eine OH-Funktionalität mehr vorhanden, die die Ordel-Reaktion bzw.

andere Nebenreaktionen, wie zum Beispiel Cyclisierungen, eingehen kann oder auch nachteilige sterische Effekte aufweist. Durch die höhere Funktionalitätendichte können mehr Wasserstoffbrückenbindungen entstehen, die für die höhere Viskosität und letztendlich für die Gelierung verantwortlich sein könnten.^[133] Ebenso vorstellbar sind zusätzliche Wechselwirkungen, die sterische Hinderungen oder Verschlaufungen bewirken, oder als eine Art Anker fungieren, sodass es aufgrund der räumlichen Nähe zur Verhakung der Moleküle und letztendlich zur Gelierung kommt. Dennoch weist das Zwischenprodukt nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden relativ gute Eigenschaften auf, um Aushärtungen und DMTA-Messungen durchzuführen (Abbildung 62). Dieses Zwischenprodukt besitzt eine Molmasse von 1.400 g/mol, eine Säurezahl von ca. 120 mg/g, eine Viskosität von 115 Pa·s bei 50°C und hat eine Fließaktivierungsenergie von 103 kJ/mol, was auf ein verzweigtes System hinweist.

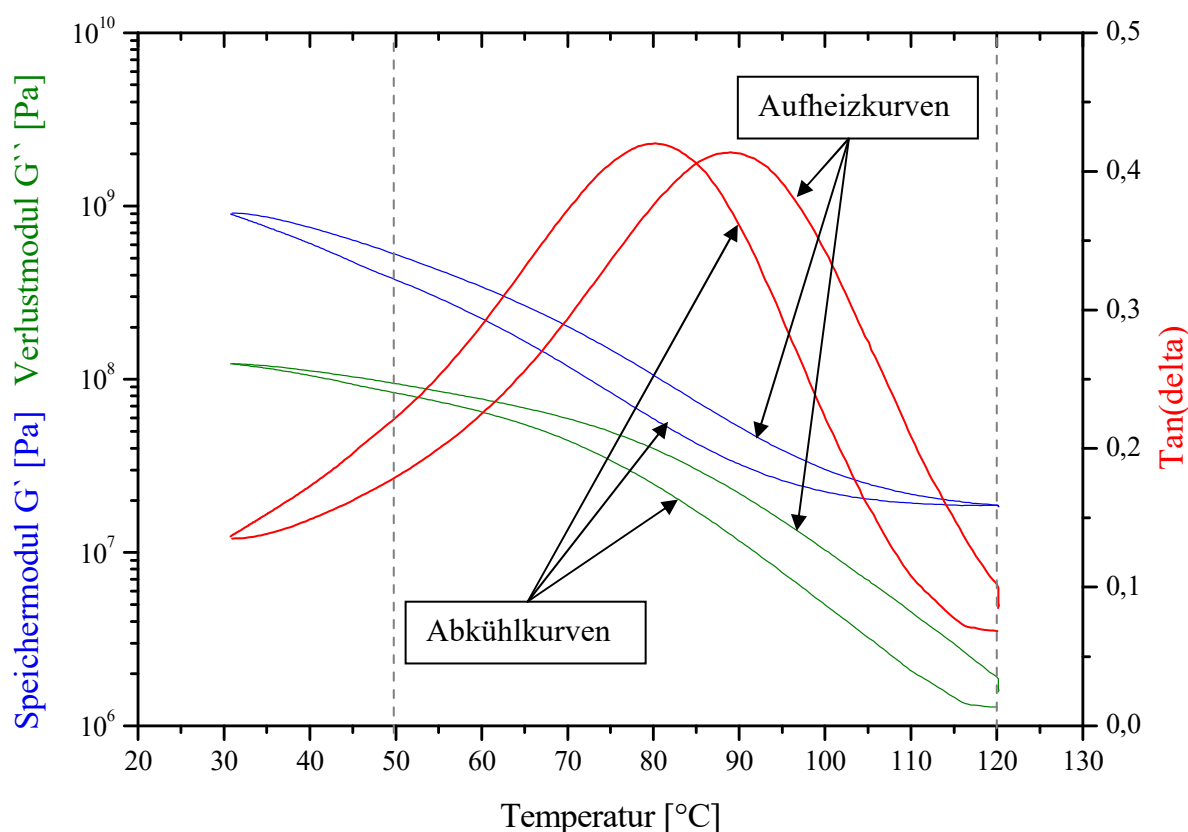


Abbildung 62: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Diglycerin, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .

In Abbildung 62 ist die DMTA-Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des Zwischenprodukts aus Itaconsäure und Diglycerin nach einer Reaktionszeit von ca. 3,5 Stunden dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass dieses Produkt in der Aufheizkurve eine Glasübergangstemperatur von 89°C besitzt, was sich innerhalb der abgeleiteten Zielparameter befindet. Um die Glasübergangstemperatur weiter zu erhöhen, wurden 10% Dimethylitaconat

(DMI) als Reaktivverdünner unter das Produkt gemischt, ausgehärtet und analysiert. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

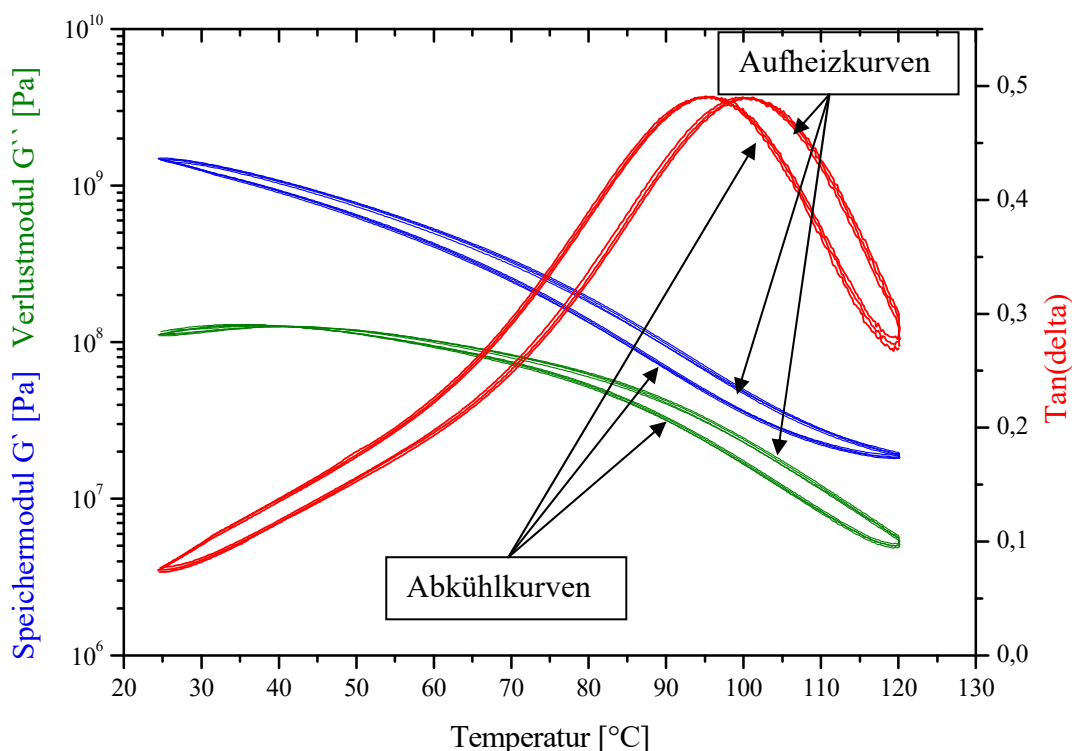


Abbildung 63: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Diglycerin und 10% DMI, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .

In Abbildung 63 ist das Ergebnis der DMTA-Messung des beschriebenen Produkts mit 10% DMI als Reaktivverdünner und weiterführend die Messung zur Stabilität, bei der im angegebenen Bereich mehrmals aufgeheizt und abgekühlt wurde, dargestellt. Durch die Zugabe des Reaktivverdünners wurde die Glasübergangstemperatur um 12°C erhöht, also auf 101°C heraufgesetzt und passt somit sehr gut zu den Eigenschaften handelsüblicher Harzprodukte. Weiterhin zeigt der Cyclen-Test für die Stabilität gute Resultate, woraus ersichtlich ist, dass sich der Prüfkörper nach mehreren Cyclen nicht verändert hat und auch keine Nachhärtungsprozesse abgelaufen sind. Somit ist dieses Produkt für Anwendungen unterhalb seiner Glasübergangstemperatur geeignet.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass das Produkt mit Diglycerin als Alkoholkomponente sich aufgrund der sehr hohen Viskosität nur bedingt einsetzen lässt. Die Harzkomponente des handelsüblichen Produkts LH4 besitzt eine Viskosität von 13.000 Pa·s, was bedeutet, dass die Viskosität von 24.000 Pa·s des hergestellten Produkts mit Diglycerin ca. 1,5-mal höher liegt und somit ungeeignet für UP-Harzanwendungen ist, weshalb mit dieser Alkoholkomponente keine weiteren Optimierungen durchgeführt wurden.

4.4.6. Reaktionsführung in verdünnter Lösung

Um Produkte mit geeigneten Eigenschaften gemäß den Zielparametern zu erhalten und um Gelierung während der Reaktion zu vermeiden, wurde die Reaktionsführung in verdünnter Lösung mit Xylol als Schleppmittel durchgeführt.^[34, 35, 139] Durch die Anwesenheit eines Lösemittels wird die räumliche Nähe der Reaktanden zueinander vergrößert, wodurch es zu weniger Nebenreaktionen kommt, die letztendlich zum vergelten Produkt führen würden. Dies bedingt jedoch eine längere Reaktionszeit, um eine Molmasse gemäß den Zielparametern zu erreichen. Dazu wurde die Synthese in einer Reaktionsapparatur nach Dean-Stark durchgeführt und der Mechanismus verläuft demzufolge nach einer azeotropen Veresterung. Hierfür wurde Itaconsäure, Glycerin sowie der Inhibitor 2-Methylhydrochinon und der Katalysators Dibutylzinnoxid in einen 500-mL-Dreihalskolben gegeben und mit Xylol vermischt. Um eine gute Durchmischung zu gewährleisten, wurde eine hohe Rührstufe von mindestens 280 rpm gewählt. Die Reaktionstemperatur betrug 180°C und die Reaktion wurde für 14 Stunden fortgeführt, um einen hohen Umsatz und hohe Molmassen zu erhalten. Der Katalysator Dibutylzinnoxid wurde zugegeben, sobald sich kaum noch Kondensat im Wasserabscheider gesammelt hat, was nach ca. 4 Stunden der Fall war. Sobald wiederum kein weiteres Kondensat gebildet wurde, kann die Reaktion herunter gefahren werden. Das Xylol wurde über die Apparatur abdestilliert und nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde weiteres Xylol abdekantiert. Restliches Xylol wurde dem Produkt im Vakuum bei einer Temperatur von 40°C entzogen, anschließend wurde das Produkt analysiert und charakterisiert. Bei dieser Reaktionsführung wurde ein hellgelbes, gut fließfähiges Produkt erhalten. Eine Gelierung trat selbst nach einer langen Reaktionszeit von 14 Stunden nicht auf. Die Viskosität des Produkts bei 20°C beträgt 1.160 Pa·s und wird auf 50 Pa·s durch eine leichte Temperaturerhöhung auf 40°C reduziert, wodurch die Handhabung zur reproduzierbaren Herstellung von Prüfkörpern erleichtert wurde. Weiterhin besitzt der Polyester eine Molmasse von 2.200 g/mol und eine Säurezahl von 79 mg/g, was einem Umsatz von 82% entspricht. Bei diesem Umsatz wäre nach Flory und Kienle mit Vergelung des Produkts zu rechnen, was durch vorhergehende Synthesen belegt wurde. Aus der rheologischen Betrachtung der Gelierung geht hervor, dass die Verlust- und Speichermoduln ihre Steigungen von 1 und 2 gut erreichen, was bedeutet, dass die Gelierung noch nicht eingesetzt hat. Weiterhin weist das Produkt eine Fließaktivierungsenergie nach Arrhenius von 88 kJ/mol auf, was auf Verzweigungen innerhalb der Struktur hindeutet.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, wird der Polyester mit einem Co-Beschleuniger vorbeschleunigt, um es anschließend analog Kapitel 4.3.1 auszuhärten. Mit

dem stäbchenförmigen Prüfkörper wurden DMTA-Messungen zur Bestimmung des T_g -Wertes und zur Betrachtung von Nachhärtungsprozessen durchgeführt (Abbildung 64).

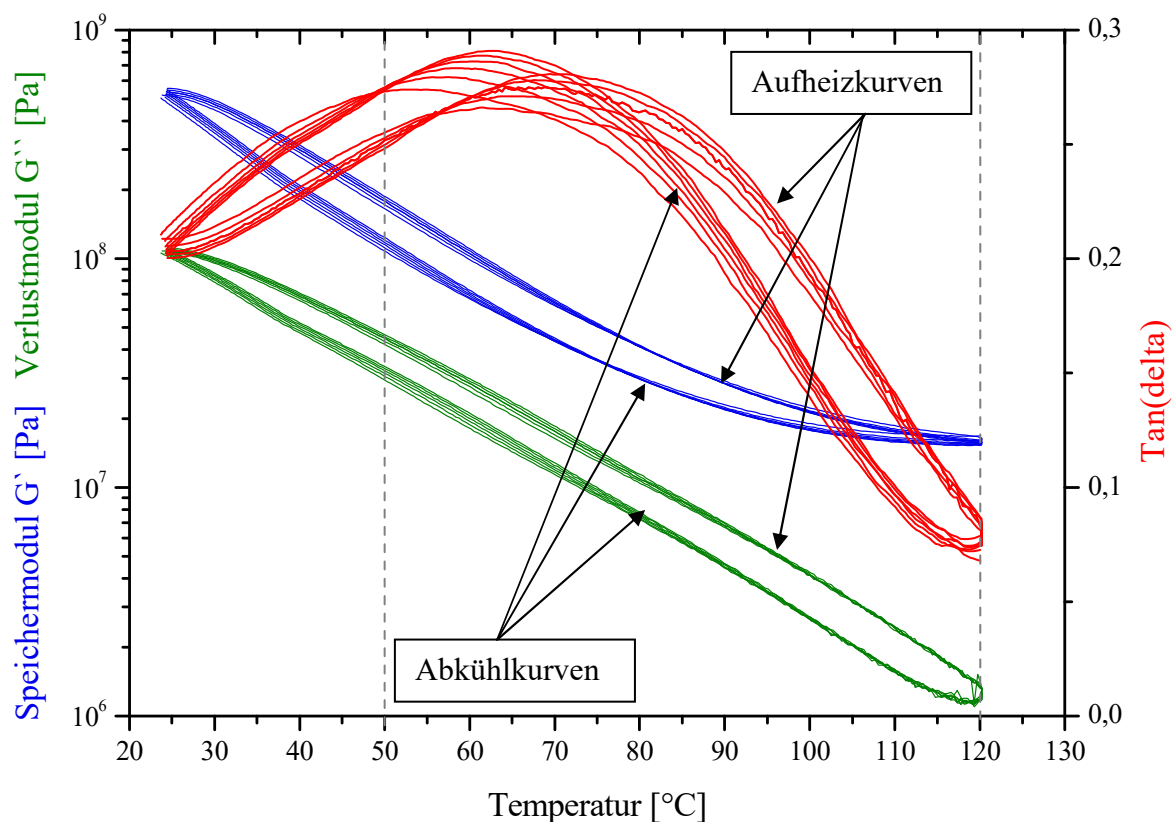


Abbildung 64: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Glycerin mit der Reaktionsführung in Xylol, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .

Die Abbildung 64 zeigt, dass dieses Produkt eine Glasübergangstemperatur von 75°C besitzt. Weiterhin verschieben sich die Kurven der Aufheizung und Abkühlung von Zyklus zu Zyklus etwas weiter nach rechts. Das könnte bedeuten, dass weitere Nachhärtungsprozesse ablaufen, oder noch Reste von Xylol oder gegebenenfalls Petroether aus dem Vorbeschleunigungsreagenz enthalten sind, die durch das Aufheizen entweichen und an die Umgebung abgegeben werden. Durch die Betrachtung des Abstandes der Geometrien zueinander wird ein relativ hoher Schrumpf von 4,13% ermittelt, was auf Nachhärtungsprozesse und vermutlich zum größeren Anteil ein Entweichen von Lösemittel hindeutet. Im Falle des synthetischen Lösemittels Xylol ist dies sehr bedenklich, da es entzündlich ist und gesundheitsschädigend bei Aufnahme über die Haut und die Atemwege wirkt.

Zusammengefasst ist diese Synthesvariante eine Möglichkeit um Gelierung des Syntheseprodukts während der Reaktion zu vermeiden und um Produkte mit vergleichbaren Eigenschaften bezüglich Säurezahl, Fließaktivierungsenergie und Umsatz sowie Molmasse

herzustellen. Jedoch besitzt das Produkt eine niedrigere Glasübergangstemperatur. Demzufolge ist der Anwendungsbereich dieses Polyesters eingeschränkter als bei den Produkten aus den Schmelzkondensationsreaktionen. Weiterhin lässt sich das synthetische Lösemittel nur sehr schwer aus dem Produkt entfernen, was bedeutet, dass das Produkt nicht vollständig biobasiert und unbedenklich ist, da geringe Reste des Lösemittels selbst nach mehrmaligen Aufheizen entweichen und so in die Umwelt gelangen. Aus diesen Gründen und aufgrund der langen Reaktionszeit von 14 Stunden wurde die Synthese in verdünnter Lösung nicht weiterverfolgt, sondern stellt lediglich eine Syntheseveriante dar, bei der Gelierung vermieden werden kann.

4.4.7 Neues Kernmolekül aus Citronensäure und 1,3-Propandiol

Zur Synthese eines neuartigen Kernmoleküls, wurde Citronensäure als A₃B-Monomer mit 1,3-Propandiol als B₂-Monomer umgesetzt (Abbildung 65). Damit alle 3 Carbonsäurefunktionen der Citronensäure verestert werden, wurde 1,3-Propandiol im 9-fachen Überschuss der Reaktion zugegeben. Die weitere Vorhergehensweise ist analog zum Standard-Syntheseprotokoll, wobei auf einen Inhibitor verzichtet wird, da keine Doppelbindungen innerhalb des Kohlenstoffgerüsts enthalten sind, die geschützt werden müssen.

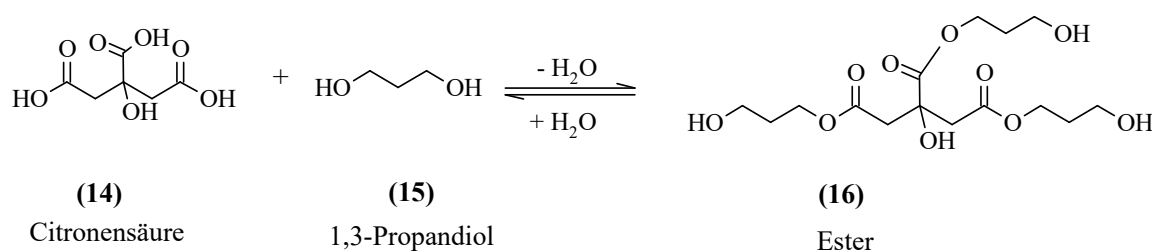


Abbildung 65: Reaktion von Citronensäure mit 1,3-Propandiol zum Oligo(propylcitronat).

Als Produkt wird ein hellbraunes Präpolymer mit einer Molmasse von $M_w = 1.200$ g/mol, einer hohen OH-Zahl von 484 mg/g und einer sehr niedrigen Viskosität von 20 Pa·s bei 20°C erhalten. Weiterhin besitzt das Präpolymer eine sehr geringe Säurezahl von 17 mg/g, was einem hohen Umsatz von 91% entspricht. In das OH-terminierte Präpolymer sollen anschließend durch Endcapping mit Itaconsäure Doppelbindungen in das Polymer eingebracht werden. Um Gelierung durch Cyclisierungen, Reaktionen an der Doppelbindung oder anderen Nebenreaktionen zu vermeiden, sollten zunächst $\frac{1}{4}$ aller Hydroxylfunktionalitäten verestert werden. Hierfür wurden 86 g des Präpolymers mit 0,16 mol Itaconsäure in Gegenwart des

Inhibitors 2-Methylhydrochinon bei 160°C für 4 Stunden zur Reaktion gebracht. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des Präpolymers und des Produkts mit Itaconsäure aufgeführt.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse mit Citronensäure als Kernmolekül.

Produkt	η_0 [Pa·s]		M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	E_A [kJ/mol]	AV [mg/g]	OHZ [mg/g]
	20°C	40°C						
Präpolymer	20	3	1.000	1.200	1.400	63	17	484
Produkt mit Itaconsäure	1.120	72	1.430	2.130	3.460	85	104	410 ^(a)

Anmerkung 6: (a) berechneter Wert

Aus der Tabelle 15 ist ersichtlich, dass Itaconsäure erfolgreich in das Präpolymer eingebracht werden konnte. Die Molmasse des Präpolymers beträgt 1.200 g/mol und konnte durch die Reaktion mit Itaconsäure auf 2.130 g/mol erhöht werden, was mit einem Anstieg der Viskosität von 20 Pa·s auf 1.120 Pa·s einhergeht. Bei einer geringen Erhöhung der Temperatur auf 40°C, was für industrielle Verarbeitungstechniken möglich ist, beträgt die Viskosität einen geringen Wert von 72 Pa·s und ist somit sehr gut zu verarbeiten. Weiterhin ist die Fließaktivierungsenergie von 63 kJ/mol auf 85 kJ/mol gestiegen, was auf verzweigte Strukturen hindeutet. Die Säurezahl (AV) des Präpolymers ist mit 17 mg/g sehr niedrig, was bedeutet, dass 1,3-Propandiol sehr gut eingebaut wurde. Durch die Reaktion mit Itaconsäure wurde die Säurezahl auf 104 mg/g erhöht, was einem Umsatz von ca. 65% entspricht. Dies führt dazu, dass die OH-Zahl von 484 mg/g auf ca. 410 mg/g verringert wurde. Anhand dieser Daten kann gezeigt werden, dass Itaconsäure gut in das Präpolymer eingebracht werden konnte. Um jedoch $\frac{1}{4}$ aller OH-Funktionen zu verestern, hätte eine Säurezahl von 121 mg/g eingestellt werden müssen, wobei ein höherer Umsatz als 65% hätte erreicht werden sollen. Folglich müsste die Reaktion noch weiter fortgesetzt werden. Generell zeigt dieses Produkt im flüssigen Zustand sehr gute Eigenschaften, um als biobasiertes, verzweigtes UP-Harz Anwendung zu finden. Jedoch stehen hier noch weitere Optimierungen aus, um die Doppelbindungsichte zu erhöhen. Dies könnte durch einen höheren Anteil an Itaconsäure oder durch das Hinzufügen eines Reaktivverdünners realisiert werden.

4.5 Optimierung von Poly(glycerylitaconat) als biobasiertes UP-Harz

Basierend auf den bereits beschriebenen Synthesen, wird in diesem Kapitel das vielversprechendste Produkt, Poly(glycerylitaconat) (PGI), vorgestellt, da dieses UP-Harz die meisten Übereinstimmungen zu kommerziellen UP-Harzprodukten und mit den Zielparametern aufweist. Dieses Produkt besteht aus Itaconsäure und Glycerin im Verhältnis 3:4. Die Alkoholkomponente Trimethylolpropan ist zwar nach dem Stand der Technik ein vielverwendeter Synthesebaustein, wurde aber nicht weiterverfolgt, da dieser nicht biobasiert herstellbar ist. Mit den Monomeren Diglycerin und Pentaerythrit wurde nicht fortgefahren, da die resultierenden Produkte sehr hochviskos bzw. hart waren, wodurch eine reproduzierbare Aushärtung im Labormaßstab kaum durchführbar war und die Viskositäten für UP-Harze ungeeignet waren. Eine vorstellbare Viskositätsniedrigung durch die Zugabe von Reaktivverdünnern war nicht praktikabel, da diese mit dem Polymer nicht mischbar waren. Die Reaktivverdünner haben sich nur sehr schwer einrühren lassen und setzten sich nach kurzer Zeit an der Oberfläche wieder ab. Jedoch lässt sich ein Polymer aus Itaconsäure und Glycerin herstellen, welches im flüssigen Zustand bereits sehr gute Eigenschaften aufweist. Im Folgenden werden die Synthese und Analytik der flüssigen und ausgehärteten Eigenschaften des Produkts betrachtet.

4.5.1 Viskositäten, Molmassen, Säurezahl und Iod-Zahl

Die Synthese erfolgt wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, in einer Ansatzgröße von ca. 850g mit 3,3 mol Itaconsäure und 4,4 mol Glycerin, was einem Verhältnis der beiden Monomere zueinander von 3:4 entspricht. Die Synthese wurde solange fortgeführt, bis ein Produkt mit einer Viskosität von unter 500 Pa·s bei einer Temperatur von 20°C gebildet wurde, was nach einer Reaktionszeit von ca. 2,5 Stunden der Fall war. Zur Kontrolle der Viskosität wurden in regelmäßigen Abständen von 30 min Proben gezogen und analysiert. In Tabelle 16 sind die Eigenschaften des flüssigen Produkts aufgeführt.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse des optimierten Produkts.

Produkt	η_0 [Pa·s] 20°C	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	E_A [kJ/mol]	AV [mg/g]	IZ [mg/g]
PGI	480	1.075	1.300	1.640	88	150	990

In der folgenden Abbildung ist der Reaktionsverlauf mit den Eigenschaften der Zwischenproben zusammengefasst.

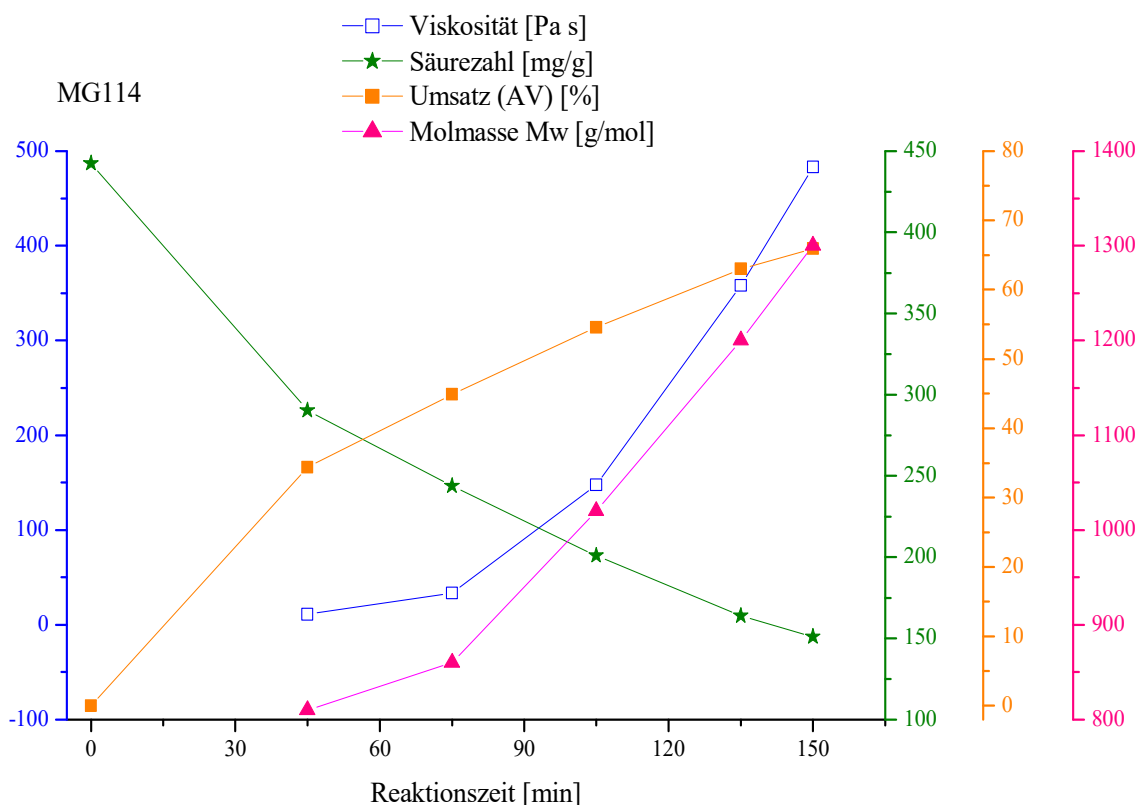


Abbildung 66: Zusammenfassung des Reaktionsverlaufs des optimierten Produkts.

Aus der Tabelle 16 und der Abbildung 66 ist ersichtlich, dass das Produkt eine mittlere Molmasse von 1.300 g/mol, eine Fließaktivierungsenergie von 88 kJ/mol aufweist, was auf verzweigte Strukturen hinweist und eine Säurezahl von 150 mg/g besitzt. Dies entspricht einem Umsatz von ca. 70%, was nach der Berechnung der Geltheorie von Flory sowie den Experimenten von Kienle *et. al.* vor Einsetzen der Gelierung liegt. Somit wird ein homogenes Produkt erhalten, mit dem reproduzierbare Ergebnisse erzeugt werden. Die Iod-Zahl (IZ) liegt bei 990 mg/g, was dem theoretisch berechneten Wert von 1.000 mg/g in etwa entspricht, was bedeutet, dass die Doppelbindungen der Itaconsäure in Form von unerwünschten Nebenreaktionen nicht aufgebraucht worden sind. Durch das Zufügen von Reaktivverdünnern wird die Doppelbindungszahl weiter erhöht. Werden 10% Dimethylitaconat (DMI) dem Produkt beigemischt, so erhöht sich die Iod-Zahl auf 1.150 mg/g und ist somit vergleichbar zu der Doppelbindungszahl in kommerziellen UP-Harzen. Weiterhin besitzt das Produkt eine niedrige Viskosität von 480 Pa·s bei 20°C, die sich durch Temperaturerhöhung oder Zugabe von Reaktivverdünnern, z. B.: Dimethylitaconat, sehr stark verringern lässt (vgl. Tabelle 17) und somit ebenfalls den Zielparametern entsprechen.

4.5.2 Viskositätsänderung mit der Temperatur und einem Reaktivverdünner

In der folgenden Tabelle ist zusammengefasst, wie sich die Viskosität des synthetisierten UP-Harzes bei Temperaturerhöhung und Hinzufügen des Dimethylitaconat-Reaktivverdünners (DMI) verhält. Dabei werden zunächst schrittweise 5%, 10% und 15% des Reaktivverdünners hinzugefügt, um zu prüfen wie gering der Anteil des Reaktivverdünners sein darf, um bei Raumtemperatur eine Viskosität von unter 100 Pa·s zu erlangen. Zusätzlich wurden 40% DMI dem Produkt zugemischt, um zu beobachten wie stark sich die Viskosität mit diesem hohen Anteil Reaktivverdünner verringert. Es wurde ein Anteil von 40% Reaktivverdünner ausgewählt, da diese Menge Reaktivverdünner in industriellen UP-Harzen gebräuchlich ist, um die Viskosität zu Gunsten der optimalen Verarbeitung zu erniedrigen. Werden zu Beispiel dem kommerziellen UP-Harz LH4 40% Reaktivverdünner (Styrol) entfernt, so erhöht sich seine Viskosität bei 20°C drastisch von unter 10 Pa·s auf 13.000 Pa·s, was der Viskosität der reinen Harzkomponente entspricht. Demzufolge ist die Viskosität des reinen, biobasierten Harzprodukts PGI von 480 Pa·s (s. Tabelle 17) als niedrig einzuordnen.

Tabelle 17: Beeinflussung der Viskosität des synthetisierten UP-Harzes PGI durch die Temperatur und Dimethylitaconat (DMI) als Reaktivverdünner.

Temperatur [°C]	Viskosität [Pa·s]				
	PGI	PGI + 5% DMI	PGI + 10% DMI	PGI + 15% DMI	PGI + 40% DMI
20	480	222	130	65	8
30	107	58	36	19	2,6
40	30	17	11	6	0,97
50	10	6	4	2	0,42
60	4	2,3	1,6	0,95	0,21
70	2	1	0,73	0,48	0,12
80	0,8	0,52	0,37	0,26	0,07
90	0,4	0,28	0,21	0,15	0,05

Aus der Tabelle 17 ist ersichtlich, dass eine Temperaturerhöhung die Viskosität des Produkts sehr stark verringert. Bei einer Temperatur von 50°C hat das Produkt eine geringe Viskosität von 10 Pa·s. Für industrielle Verarbeitungsverfahren, wie z. B. Heißlaminierten, Duroplastspritzguss oder für Prepregs, stellt eine erhöhte Temperatur keine Schwierigkeit dar. Für Anwendungen im Handwerk-, Heim- und Hobby-Sektor ist die erforderliche Härtung bei

erhöhter Temperatur mit einem Infrarot- oder einem Heizstrahler realisierbar. Der gleiche Effekt, der Viskositätserniedrigung, wird durch die Zugabe von DMI als Reaktivverdünner erreicht. Werden nur 5% DMI dem Produkt untergemischt, so verringert sich die Viskosität bei 20°C um mehr als die Hälfte. Wird zusätzlich die Temperatur auf 30°C erhöht, so beträgt die Viskosität 58 Pa·s und ist nun innerhalb der definierten Zielparameter. Werden 10% DMI hinzugefügt, so verringert sich die Viskosität bei 20°C im Vergleich zur reinen Harzkomponente um ca. 70% und beträgt 130 Pa·s. Bei 30°C ist die Viskosität mit 36 Pa·s ebenfalls innerhalb der Zielparameter. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 50°C, was für industrielle Anwendungen u.a. möglich ist, beträgt die Viskosität 4 Pa·s. Mit 15% DMI besitzt das Produkt bei 20°C eine Viskosität von unter 100 Pa·s und entspricht somit den Zielparametern. Werden 40% DMI dem Produkt zugemischt, so besitzt dieses bei 20°C eine sehr geringe Viskosität von 8 Pa·s und kann somit ebenfalls sehr gut verarbeitet und mit industriellen UP-Harzprodukten verglichen werden.

4.5.3 Glasübergangstemperatur

Im Folgenden werden DMTA-Messungen des Produkts mit (Abbildung 68) und ohne Reaktivverdünner (Abbildung 67) zur Betrachtung der Glasübergangstemperatur und der Stabilität beschrieben.

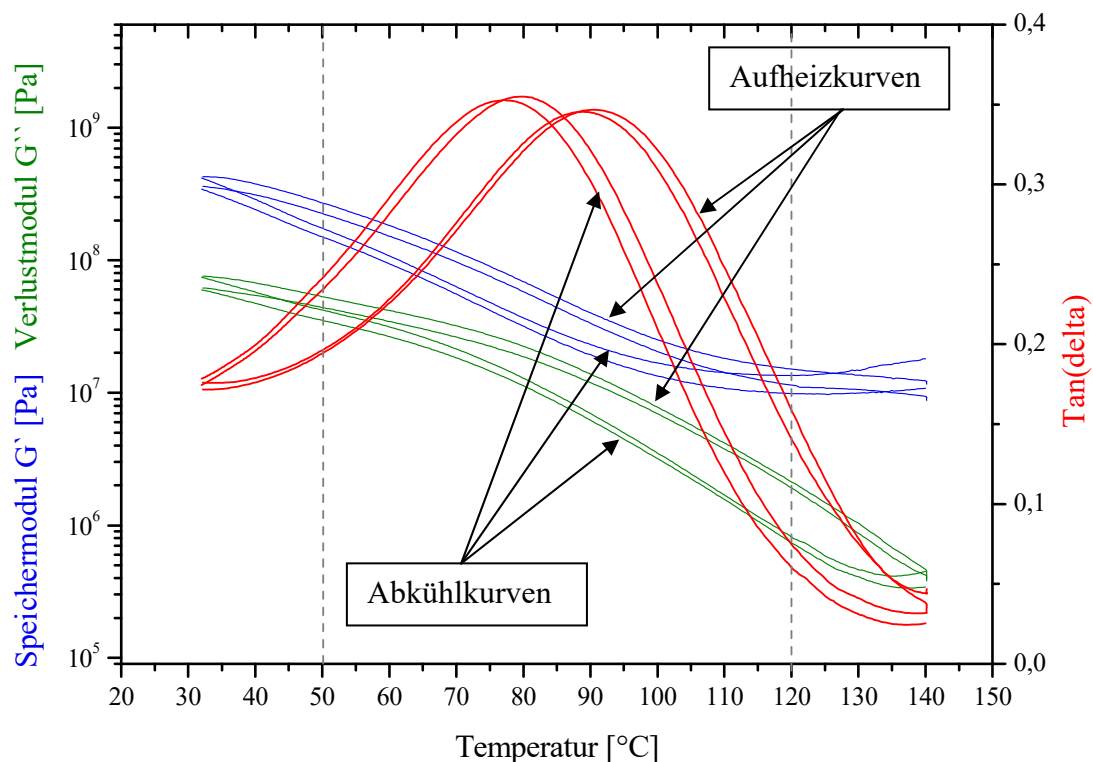


Abbildung 67: DMTA Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des Produkts PGI ohne Reaktivverdünner DMI.

Aus Abbildung 67 geht hervor, dass das Produkt ohne Reaktivverdünner eine Glasübergangstemperatur von 92°C in der Aufheizkurve besitzt und somit im Bereich der definierten Zielparameter liegt. Anschließend wurden 10% DMI dem Produkt zugefügt und Aushärtungen, sowie DMTA-Messungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung 68 dargestellt.

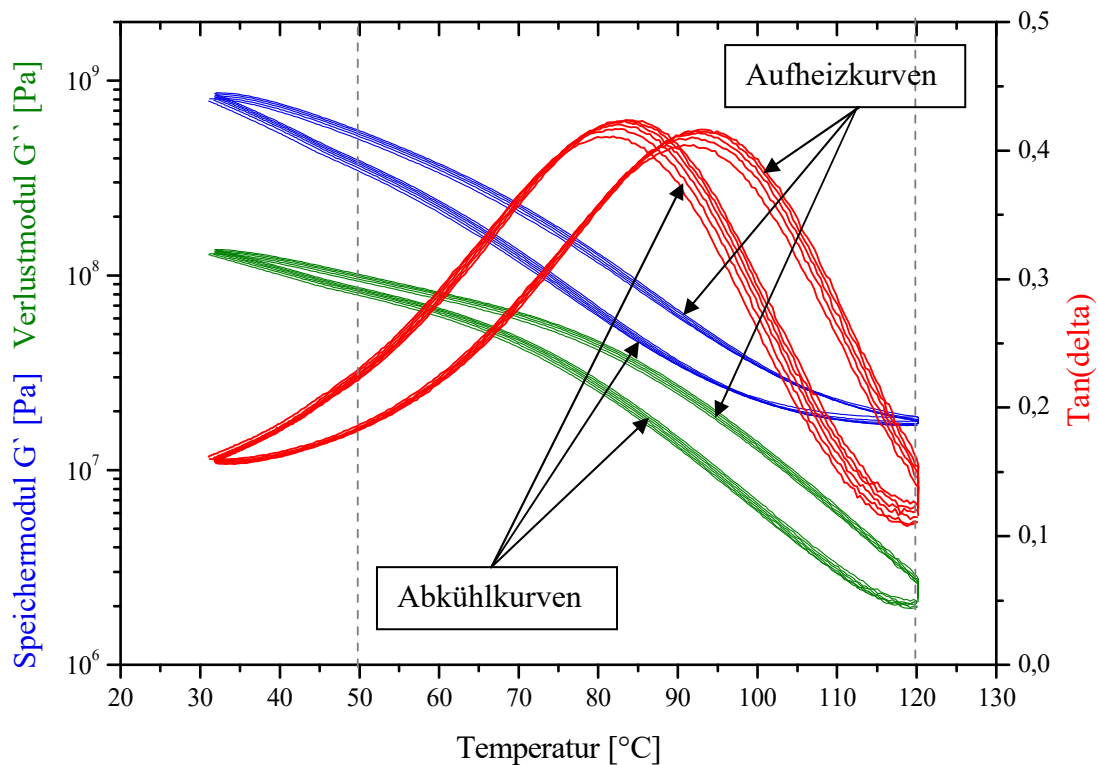


Abbildung 68: DMTA Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des Produkts mit 10% DMI als Reaktivverdünner.

In Abbildung 68 ist die Messung bezüglich Glasübergangstemperatur und Stabilität des UP-Harzprodukts mit 10% DMI dargestellt. Durch die Zugabe des Reaktivverdünners konnte die Glasübergangstemperatur um 3°C, also auf 95°C erhöht werden, was im Vergleich zu kommerziellen UP-Harzen ein sehr gutes Ergebnis ist (vgl.: LH7: $T_g = 98^\circ\text{C}$, s. Abbildung 48). Auch die Betrachtung der Stabilität an Hand der Cyclen-Tests, weist gute Ergebnisse auf, da sich der Prüfkörper nach mehrmaligen Aufheiz- und Abkühl-Cyclen nicht gravierend verändert. Die geringe Verschiebung der Kurven nach rechts, kann auf Nachhärtungsprozesse zurückgeführt werden. Weiterhin deutet der geringe Schrumpf von 0,1% auf Nachhärtungsprozesse hin und ist vergleichbar zum handelsüblichen Produkt LH7. Der Prüfkörper ist unter dieser thermischen und mechanischen Belastung nicht zerbrochen, was bedeutet, dass das UP-Harzprodukt PGI für Anwendungen unterhalb seiner Glasübergangstemperatur geeignet ist.

4.5.4 Mechanische Eigenschaften

Zur Betrachtung der mechanischen Eigenschaften des synthetisierten UP-Harzprodukts PGI wurden Zug- und 3-Punkt-Biegeprüfungen nach den DIN-Normen 53455 und 53452 durchgeführt. Für die Biegeprüfung werden stäbchenförmige Prüfkörper verwendet und für die Zugprüfungen werden knochenförmige Prüfkörper in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 hergestellt und verwendet. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse aus den Messungen des biobasierten Produkts und des Produkts mit 10% DMI als Reaktivverdünner im Vergleich zu den Zielparametern zusammengefasst.

Tabelle 18: Mechanische Eigenschaften des UP-Harzprodukts mit und ohne DMI als Reaktivverdünner im Vergleich zu den Zielparametern.

Eigenschaften	PGI	PGI + 10% DMI	Zielparameter
Zugfestigkeit [MPa]	$10,3 \pm 1$	$13,5 \pm 1$	> 20
Bruchdehnung [%]	$1,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,3$	> 1
Biegefestigkeit [MPa]	54 ± 18	80 ± 11	> 60
Biegemodul [MPa]	6.925 ± 515	9.260 ± 900	> 2.500

Aus Tabelle 18 geht hervor, dass das Produkt eine Zugfestigkeit von 10,3 MPa erreicht, was durch das Hinzufügen von 10% DMI auf 13,5 MPa erhöht werden kann. Beide Werte liegen unterhalb der Zielparameter. Eine Erhöhung der Zugfestigkeit könnte erreicht werden, indem die Reaktionszeit der Synthese verlängert wird oder ein größerer Anteil an Reaktivverdünner verwendet wird, woraus ein Produkt mit höherer Molmasse und Doppelbindungsichte resultiert. Beides sind Parameter, die die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Für Bruchdehnung wird ein Wert von 1,1% erreicht und wird durch den Reaktivverdünner auf 1,4% erhöht. Beide Werte befinden sich im genannten Zielbereich. Für die Biegefestigkeit erreicht das Produkt einen Wert von ca. 54 MPa und wird durch das DMI auf 80 MPa erhöht. Durch das Hinzufügen des Reaktivverdünners konnte der Wert für die Zielparameter erreicht werden. Im Falle des Biegemoduls erlangt das Produkt einen sehr hohen Wert von ca. 6.925 MPa und wird durch den Reaktivverdünner auf 9.260 MPa weiter erhöht. Beide Ergebnisse befinden sich bereits weit über den definierten Zielparametern. Zusammenfassend sind die erzielten mechanischen Eigenschaften des Produkts mit 10% Reaktivverdünner im angestrebten Bereich und sind somit vergleichbar zu industriellen UP-Harzprodukten, woraus sich ein breites Anwendungsfeld ergibt. In den folgenden 3 Abbildungen sind die

mechanischen Eigenschaften von biobasierten UP-Harzen im Vergleich zu den Anwendungsbereichen Spachtelmassen, Lamine und Gießharze gegenübergestellt.

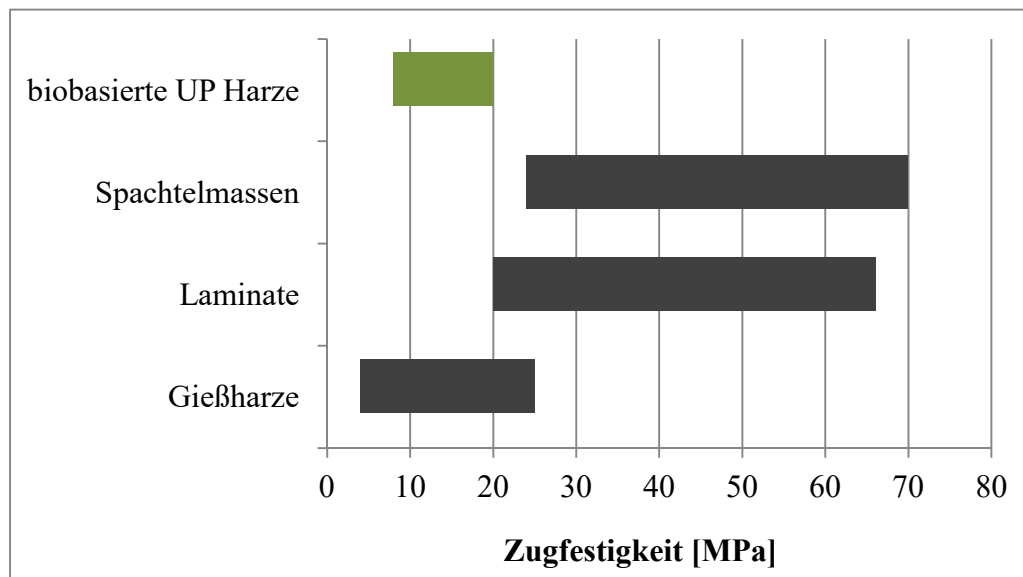


Abbildung 69: Betrachtung der Zugfestigkeit des biobasierten UP-Harzes im Vergleich zu 3 möglichen Anwendungen.

Abbildung 69 zeigt den Bereich der Zugfestigkeit, der mit biobasierten UP-Harzprodukten im Vergleich zu Spachtelmassen, Lamine und Gießharze abgedeckt wird. Die Abbildung zeigt, dass es im Bereich der Gießharze Übereinstimmungen gibt, wohingegen die Zugfestigkeit für die anderen beiden genannten Anwendungen erhöht werden müsste, was durch eine Verlängerung der Reaktionszeit oder mehr Reaktivverdünner realisierbar wäre.

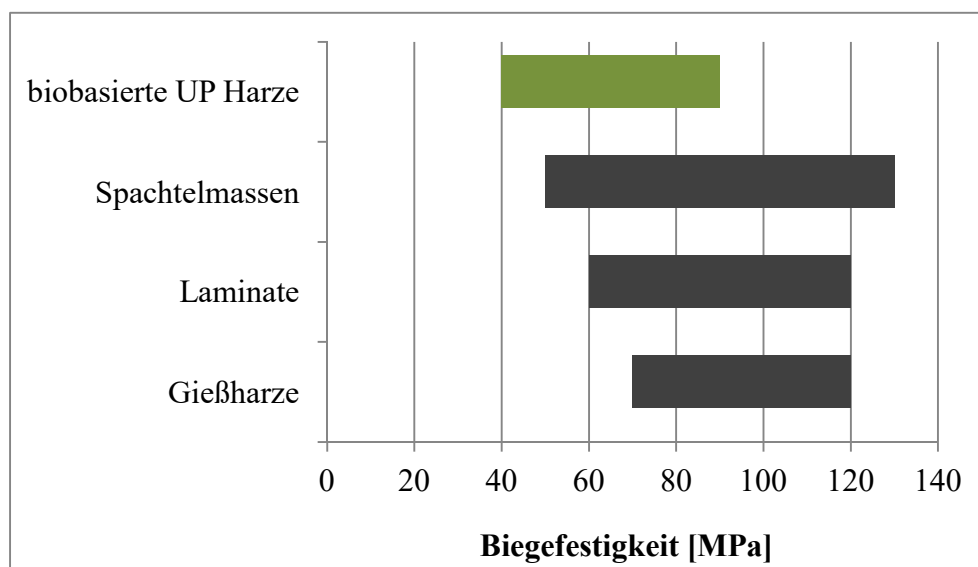


Abbildung 70: Betrachtung der Biegefestigkeit des biobasierten UP-Harzes im Vergleich zu 3 möglichen Anwendungen.

In Abbildung 70 ist die Biegefestigkeit von biobasierten UP-Harzen im Vergleich zu den genannten Anwendungen dargestellt. Es zeigt sich, dass für die Biegefestigkeit ein größerer Bereich abgedeckt werden kann und eingeschränkte Anwendungspotentiale in bestimmten Grenzen für alle drei Bereiche möglich sind.

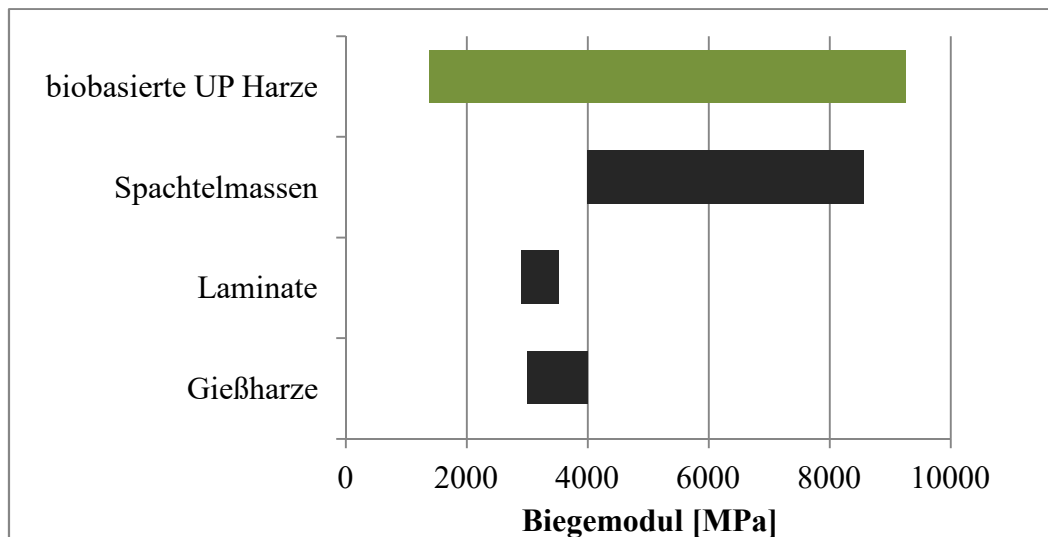


Abbildung 71: Betrachtung der Biegemoduln des biobasierten UP-Harzes im Vergleich zu 3 möglichen Anwendungen.

In Abbildung 71 sind die Biegemoduln von biobasierten UP-Harzen gegenüber den Moduln von Spachtelmassen, Laminat und Gießharze dargestellt. Aus dem Diagramm wird deutlich, dass für die Biegemoduln die größte Überschneidung vorliegt, was bedeutet, dass diesbezüglich alle 3 Anwendungsbereiche uneingeschränkt abgedeckt werden. Insgesamt weisen die synthetisierten, biobasierten UP-Harze gute mechanische Eigenschaften auf, welche mit kommerziellen Produkten vergleichbar sind.

4.5.5 Gelpunktbestimmung

In diesem Abschnitt wird das Aushärtungsverhalten des UP-Harzprodukts PGI betrachtet. Hierfür wird eine Probe für die Bestimmung des Gelpunkts vorbereitet, auf Einmal-Geometrien im Rheometer aufgetragen und nun kann der Aushärtungsprozess verfolgt werden. Die Messmethode ist ein Oszillations-Zeit-Versuch bei 60°C, mit einer Deformation von 5% und einer Frequenz von 10 rad/s. Diese Messung wird fortgeführt bis sich die Speicher- und Verlustmodulen schneiden. Bei dem Schnittpunkt erreicht die $\tan\delta$ -Kurve einen Wert von ca. 0,9, was als Gelpunkt definiert ist. An diesem Punkt kann die Probe nicht weiter verarbeitet werden, ist aber noch nicht vollständig durchgehärtet.

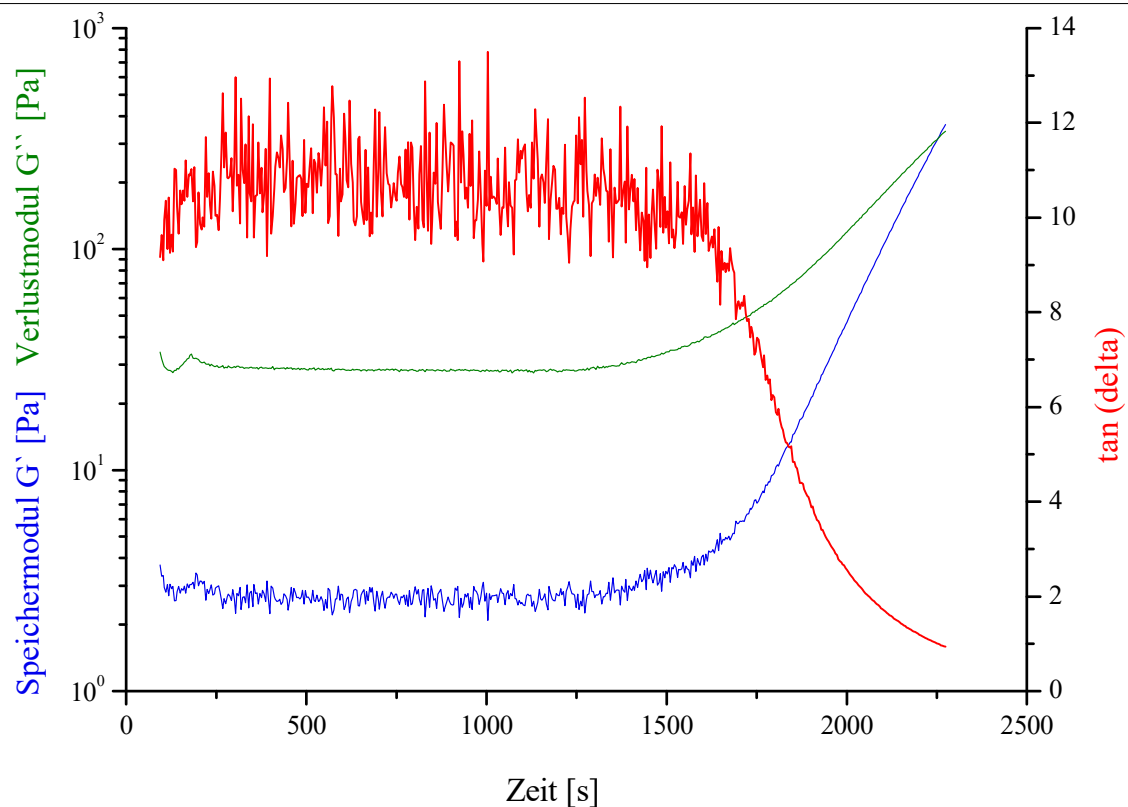


Abbildung 72: Gelpunktbestimmung des Produkts PGI bei einer Temperatur von 60°C.

Abbildung 72 zeigt die Gelpunktbestimmung des Produkts bei 60°C und es kann abgelesen werden, dass sich die Moduln bei 2.253 s (37,5 Minuten) schneiden und die Gelierung eingesetzt. Die stark rauschenden Kurven kommen zustande, da sich das Signal-zu-Rauschverhältnis der Messung seiner Auflösungsgrenze annähert.

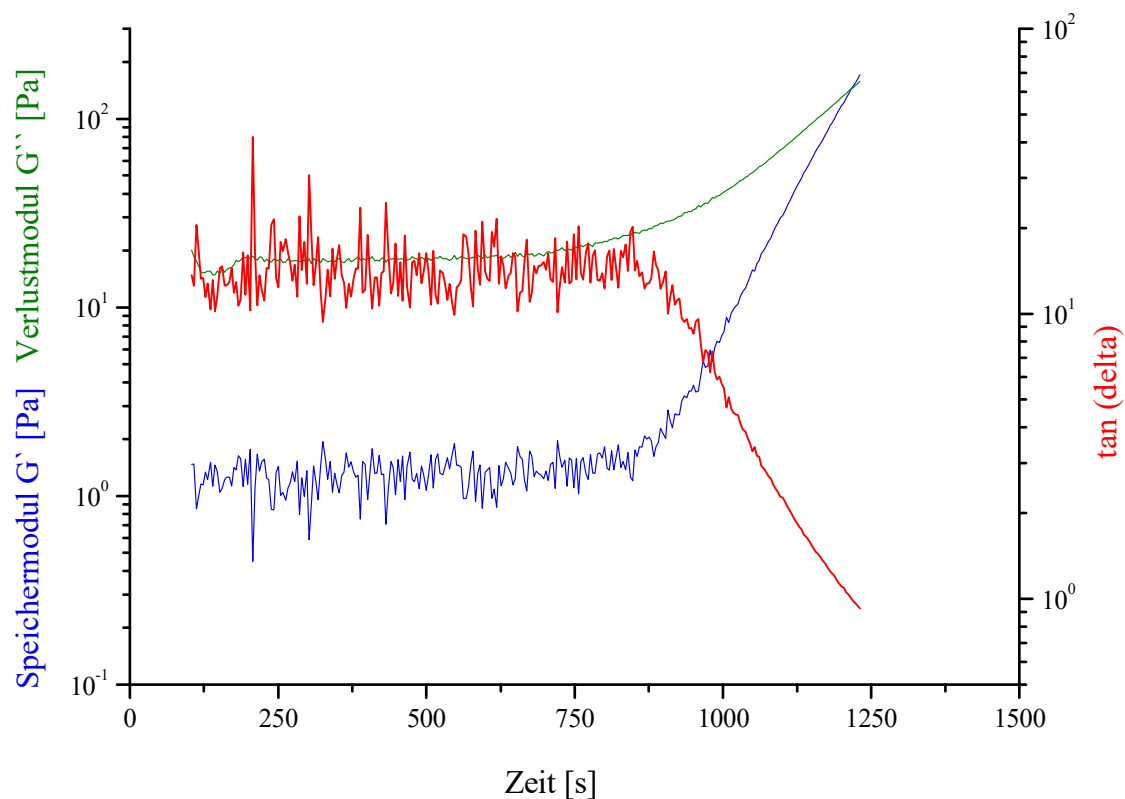


Abbildung 73: Gelpunktbestimmung des Produkts PGI mit 10% DMI bei einer Temperatur von 60°C.

In Abbildung 73 ist das Aushärtungsverhalten des Produkts mit 10% DMI als Reaktivverdünner dargestellt. Durch das Zufügen des Reaktivverdünners wurde die Zeit bis zum Gelpunkt auf 20 Minuten verkürzt.

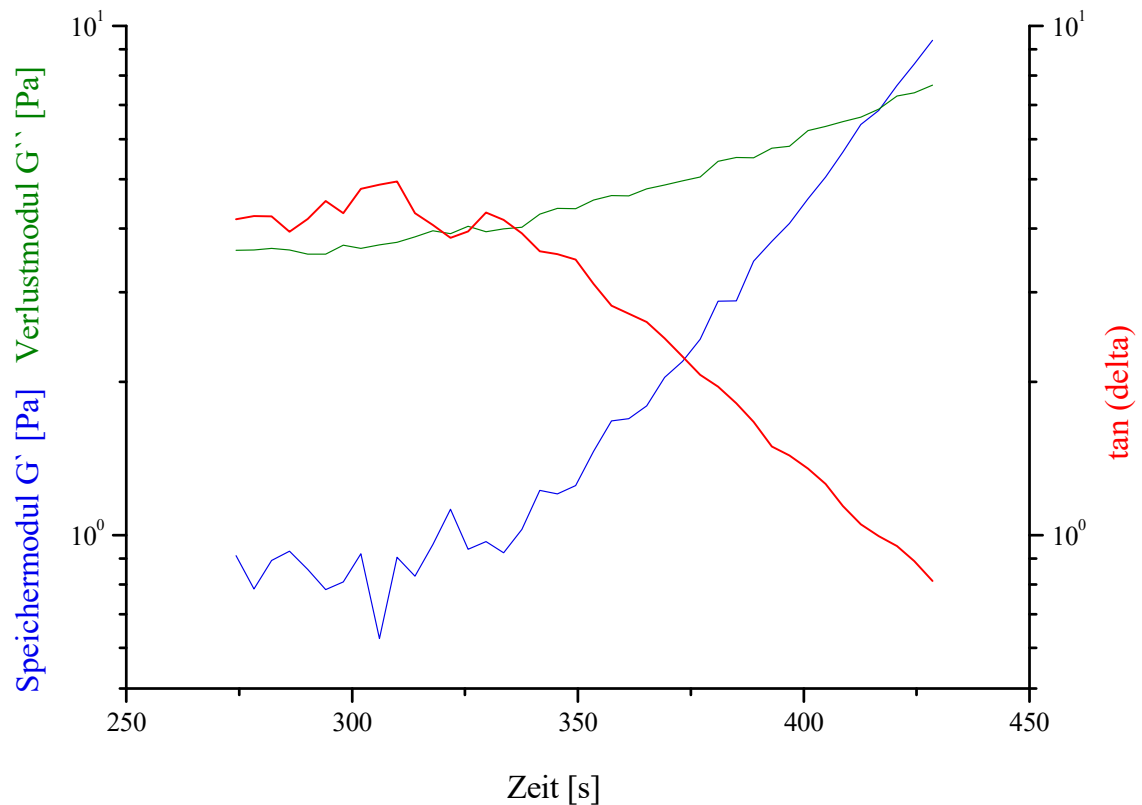


Abbildung 74: Gelpunktbestimmung des Produkts PGI mit 40% DMI bei einer Temperatur von 60°C.

Abbildung 74 zeigt die Gelpunktbestimmung des Produkts mit 40% DMI. Die Zeit bis zum Gelpunkt konnte erneut verringert werden und beträgt in diesem Fall 7 Minuten. Kommerzielle Harze härten üblicherweise bei 20°C innerhalb von 50 Minuten aus (Abbildung 75).

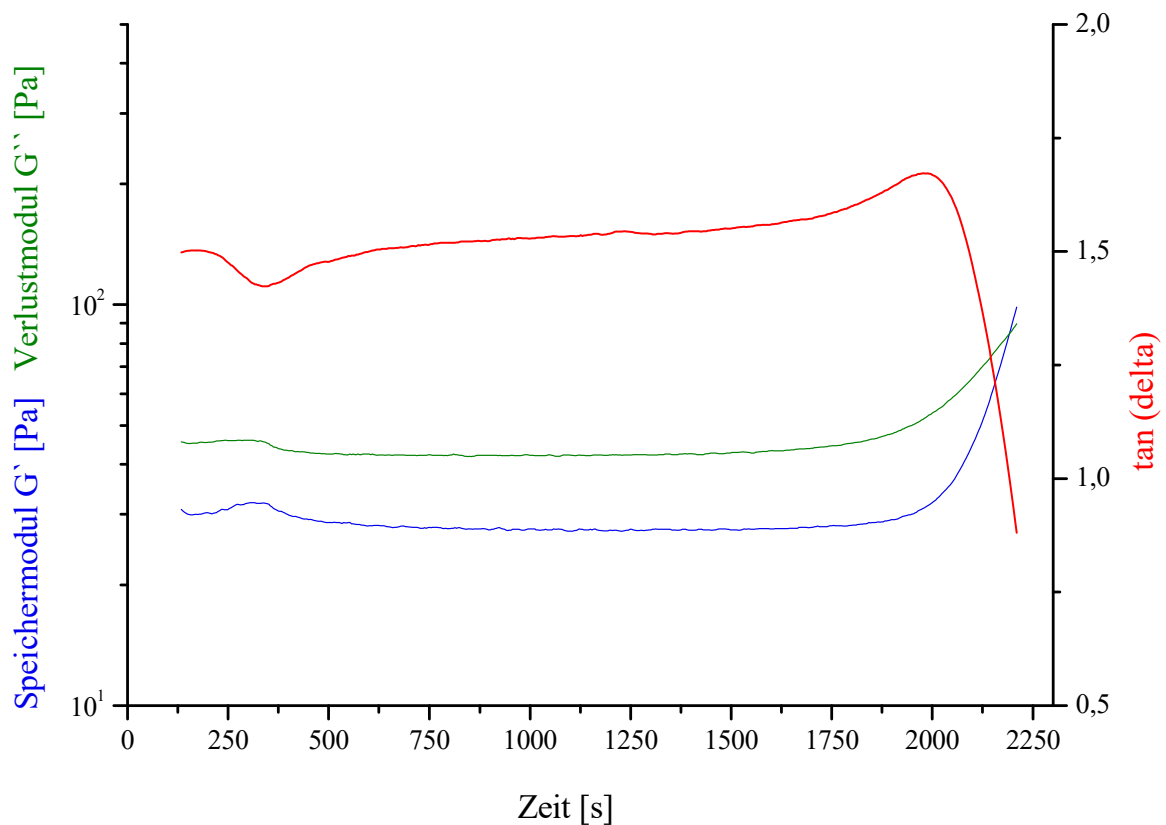


Abbildung 75: Gelpunktbestimmung eines kommerziellen Harzes LH4 bei einer Temperatur von 20°C.

Wird die Temperatur auf 60°C erhöht, wird die Topfzeit von kommerziellen Harzprodukten innerhalb von ca. 5 Minuten erreicht, was vergleichbar zum biobasierten PGI-Produkt mit 40% Reaktivverdünner (DMI) ist. Für industrielle Anwendungen ist die erforderliche Temperatur von 60°C zur Aushärtung des biobasierten Produkts kein Hindernis. Für Anwendungen im Heim- und Hobbybereich ist dies mit zusätzlichen Geräten, wie Infrarot- oder Heizstrahlern, realisierbar. Der Fortschritt der Aushärtungsreaktion des Produkts mit 40% DMI bei 20°C ist in Abbildung 76 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Gelzeit 5 Stunden beträgt und es somit ca. 7-mal länger dauert als mit kommerziellen Harzen.

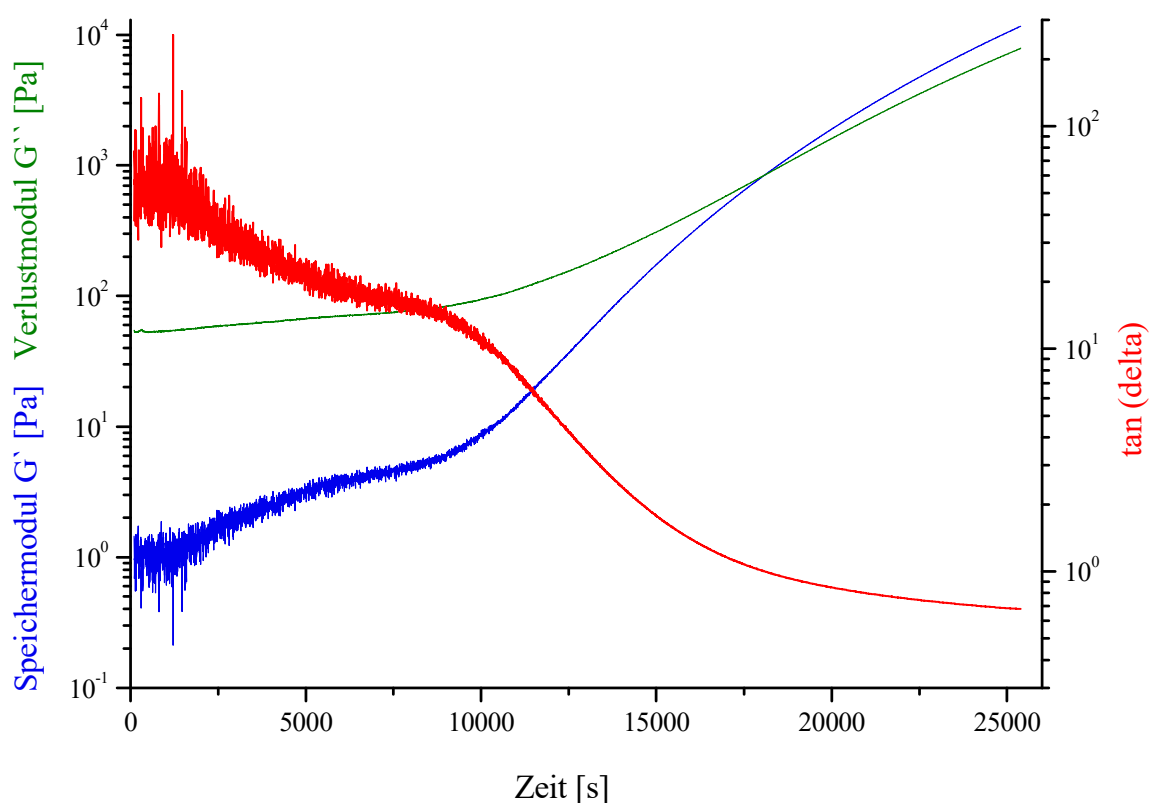


Abbildung 76: Gelpunktbestimmung des Produkts mit 40% DMI bei einer Temperatur von 20°C.

Grundlegend sind die erzielten Gelpunkte in einem sehr guten Bereich, was bedeutet, dass sich das synthetisierte Produkt für industrielle Anwendungen eignet. Für Anwendungen im Heim und Hobbybereich ist es eingeschränkt verwendbar, da vollständige Aushärtungen bei 20°C über Nacht oder sogar noch länger andauern könnten. Zur Optimierung könnte getestet werden, ob eine Variation der Beschleuniger- oder Härterkonzentration die Topfzeiten bzw. Gelzeiten beschleunigen bzw. bei 20°C in kürzerer Zeit stattfinden würde. Zusätzlich könnte die Verwendung eines anderen Härtungssystems, z. B. Diamin-Beschleuniger und (Di-) Benzoylperoxid-Härter, zielführend sein, da BPO-Härter bei industriellen Harzen die Topfzeit weitaus verkürzen (vgl. Tabelle 6; Topfzeit). Aufgrund von Zeitmangel bleiben diese Versuche Ziel zukünftiger Arbeiten.

4.5.6 Zusammenfassung der Produkteigenschaften des optimierten Harzes

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des optimierten, biobasierten UP-Harzes PGI im flüssigen und ausgehärteten Zustand als reines UP-Harz und als Formulierung mit 10%

Reaktivverdünner (DMI) zusammengefasst. Diese Ergebnisse werden mit einem kommerziellen Laminierharz LH4, sowie mit den Zielparametern verglichen.

Tabelle 19: Gegenüberstellung der flüssigen und ausgehärteten Eigenschaften des optimierten Produkts PGI, des Produkts PGI mit 10% DMI, eines kommerziellen Harzes LH4 und den Zielparametern.

Eigenschaften	PGI	PGI + 10% DMI	LH4	Ziel- Parameter
Umsatz [%]	71	71	-	-
Molmasse (M_w) [g/mol]	1.300	1.300	3.100	1.000- 5.000
Viskosität (η_0 ; 20°C) [Pa·s]	480	130	(Fließgrenze) -40% Styrol → $\eta_0 = 13.000$	<100 (20-100°C)
Fließaktivierungsenergie (E_A) [kJ/mol]	88	82	36	< 60
Säurezahl [mg/g]	150	(135)	28	<100
Doppelbindungszahl [mg/g]	990	1.150	1.280	700 – 1.300
Gelpunkt bei 60°C [min]	30 - 37	14 - 20	< 5	60 min bei 20 - 60°C
Glasübergangstemperatur (T_g) (Aufheizen/Abkühlen) [°C]	92/80	95/86	114/109 -40% Styrol → $T_g = 77/70$	50 - 120
Zugfestigkeit [MPa]	10,3 ± 1	13,5 ± 1	33 ± 4	> 20
Bruchdehnung [%]	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,3	1,8 ± 0,3	> 1
Biegefestigkeit [MPa]	54 ± 18	80 ± 11	72 ± 2	> 60
Biegemodul [MPa]	6.925 ± 515	9.260 ± 900	7.540 ± 600	> 2.500

Das Produkt aus Itaconsäure und Glycerin (Verhältnis 3:4), Poly(glycerylitaconat) (PGI), besitzt nach einer Reaktionszeit von 2,5 Stunden eine Säurezahl von 150 mg/g, was einem Umsatz von 71% entspricht und eine mittlere Molmasse von 1.300 g/mol, welche geringer ist, als die des Laminierharzes LH4, sich aber dennoch innerhalb der definierten Zielparameter (> 1.000 g/mol) bewegt. Das Produkt besitzt eine niedrige Viskosität von 480 Pa·s bei 20°C, welche im Vergleich zum LH4 ohne Styrol als Reaktivverdünner ($\eta_0 = 13.000$ Pa·s) weitaus geringer ist. Übliche Vorhergehensweisen, um die Viskosität zu senken (vgl. Tabelle 17), gelingt zum einen durch Temperaturerhöhung, so besitzt das Produkt bei 40°C nur noch eine Viskosität von 30 Pa·s. Zum anderen kann die Viskosität durch Zugabe von Reaktivverdünnern, z. B.: Dimethylitaconat, gesenkt werden. Durch das Hinzufügen von 10%

DMI halbiert sich die Grundviskosität von 480 Pa·s auf 222 Pa·s. Durch diese einfachen Maßnahmen wird die Viskosität den Zielparametern angepasst. Die Fließaktivierungsenergien des Produkts ohne und mit 10% Reaktivverdünner liegen zwischen 80 - 90 kJ/mol, was auf verzweigte Strukturen hinweist. Damit einher geht eine Säurezahl von 150 mg/g, welche etwas höher ist als die definierten Zielparameter (<100 mg/g), da mehr Verknüpfungspunkte und somit mehr Endfunktionalitäten innerhalb der Struktur vorhanden sind, als bei den linearen Vertretern. Zum Beispiel besitzt das LH4 eine Fließaktivierungsenergie von 36 kJ/mol, welche für lineare UP-Harze üblich ist, und demzufolge auch eine geringere Säurezahl von 30 mg/g. Die Bestimmung des Zielparameters für die Säurezahl wurde auf Basis von linearen UP-Harzen festgelegt, weshalb sie für verzweigte Produkte höher ist. Die Doppelbindungszahl des Produkts liegt bei 990 mg/g und wird durch das Zufügen von Reaktivverdünnern weiter erhöht. Werden 10% Dimethylitaconat dem Produkt beigemischt, so erhöht sich die Doppelbindungszahl auf 1.150 mg/g und ist somit vergleichbar zu der Doppelbindungsichte in kommerziellen Harzen, sowie den definierten Zielparametern.

Bei der Gelpunktbestimmung, also der Zeit bis zum Erreichen des Gelpunkts, zeigt sich, dass dieser lediglich bei einer erhöhten Temperatur von 60°C in einer angemessenen Zeit von ca. 37 Minuten erreicht wird. Durch das Hinzufügen von 10% DMI verringert sich die Zeit auf 20 Minuten. Durch weiteres Hinzufügen von insgesamt 40% DMI konnte der Gelpunkt auf ca. 7 Minuten bei jeweils 60°C weiter erniedrigt werden. Die definierten Zielparameter werden unter Verwendung des Härtungssystems von 2% Co-Beschleuniger und 2% MEKP-Härter voll erfüllt. Die kommerziellen UP-Harze erreichen bei 60°C den Gelpunkt meist innerhalb von 5 Minuten, was gut vergleichbar ist zu dem Ergebnis des biobasierten Produkts mit einem Anteil von 40% DMI als Reaktivverdünner. Lediglich bei 20°C dauert die Zeit bis zur Gelierung des synthetisierten Produkts mit 40% Reaktivverdünner von 5 Stunden länger, im Vergleich zu den kommerziellen Produkten, die innerhalb von 50 Minuten ihre Topfzeit erreichen (vgl. Tabelle 6; Topfzeit). Für industrielle Anwendungen ist eine erhöhte Temperatur von 60°C zur Aushärtung des Produkts kein Hindernis. Zur Beschleunigung der Gelierung, könnte getestet werden, ob durch eine Variation der Beschleuniger- oder Härterkonzentration die Aushärtung bei 20°C in kürzerer Zeit erfolgen würde. Weiterhin könnte die Verwendung des Härtungssystems Diamin-Beschleuniger und BPO-Härter, zu einer verkürzten Aushärtungszeit führen (vgl. Tabelle 6; Topfzeit).

Die Glasübergangstemperatur beträgt in der Aufheizkurve einen Wert von 92°C und wird mit 10% DMI auf 95°C leicht erhöht. Das UP-Harz LH4 besitzt eine Glasübergangstemperatur

von 114°C. Wird dem LH4 der Reaktivverdünner Styrol entfernt, so verringert sich die Glasübergangstemperatur auf 77°C. Daraus wird ersichtlich, dass das Styrol einen großen Einfluss auf den Wert hat und die reine Harzkomponente des biobasierten Produkts mit 92°C weitaus höher liegt im Vergleich zur LH4-Harzkomponente. Somit sind die definierten Zielparameter bezüglich der Glasübergangstemperatur ebenfalls erfüllt.

Die Zugfestigkeit des Produkts beträgt 10,3 MPa und wird mit 10% DMI auf 13,5 MPa erhöht. Die Zugfestigkeit des Laminierharzes LH4 beträgt 33 MPa, was bedeutet, dass das synthetisierte Produkt in diesem Bereich leicht unter dem definierten Zielparameter von 20 MPa liegt. Das Produkt besitzt einen Wert für die Bruchdehnung von 1,1% und wird durch 10% DMI auf 1,4% erhöht, welches in Bezug zu den Zielparametern (> 1) bereits im angestrebten Bereich liegt. Die Biegefestigkeit des Produkts beträgt 54 MPa und wird durch die Zugabe des Reaktivverdünners auf 80 MPa heraufgesetzt und ist somit vergleichbar zu den kommerziellen Harzprodukten und den Zielparametern (> 60 MPa). Für den Biegemodul erreicht das Produkt einen Wert von ca. 6.925 MPa und wird mit 10% DMI auf 9.260 MPa erhöht. Für das Harz LH4 wurde ein Wert von 7.540 MPa ermittelt, was bedeutet, dass das biobasierte Produkt vergleichbar zu den kommerziellen UP-Harzen ist und weit über den durchschnittlichen Werten der Zielparameter (> 2.500) liegt.

4.5.7 Fazit

Das biobasierte Produkt aus Itaconsäure und Glycerin weist in fast allen genannten Eigenschaften gute bis sehr gute Übereinstimmungen zu kommerziellen UP-Harzprodukten auf und könnte als konkurrenzfähiges Produkt angesehen werden. Optimierungsbedarf bestünde maximal bei der Aushärtung bei Raumtemperatur, um Anwendungsbereiche für den Heim- und Hobby-Sektor vereinfachen zu können, sowie der Zugfestigkeit. Zur Erhöhung der Zugfestigkeit, könnte eine höhere Molmasse und damit einhergehend eine höhere Doppelbindungszahl angestrebt werden, was durch eine längere Reaktionszeit realisierbar ist. Der daraus resultierenden ebenfalls erhöhten Viskosität, kann mit DMI als Reaktivverdünner gegengesteuert werden, was ebenfalls die Doppelbindungszahl erhöht. In kommerziellen UP-Harzen ist ein Anteil zwischen 40-60% Reaktivverdünner in Form von Styrol üblich. Mehr Doppelbindungen im Harzprodukt führen zu einem engmaschig verknüpften Duroplast, was eine Erhöhung der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Zur Anpassung der Aushärtung bei Raumtemperatur, könnten die Beschleuniger- und Härterkomponente

modifiziert werden oder es könnte ein anderes Härtungssystem (Diamin-Beschleuniger/BPO-Härter) zum Einsatz kommen. Bei der Aushärtung auf BPO-Basis ist bekannt, dass sich die Härtingszeiten für handelsübliche UP-Harze verkürzen. Dennoch zeigt das synthetisierte Produkt mit und auch ohne Reaktivverdünner gute Ergebnisse hinsichtlich der Gelpunktbildung für industrielle Anwendungen, da hier die Verarbeitung bei erhöhter Temperatur durchaus möglich ist. In allen anderen Kriterien werden die definierten Zielparameter erfüllt (vgl. Tabelle 19), woraus sich ein großes Anwendungspotential für das neue biobasierte Produkt PGI ergibt. Grundsätzlich sind verzweigte Polyester für die Herstellung von UP-Harzen geeignet. Jedoch ist für die Einstellung der Viskosität eine erhöhte Temperatur oder ein Reaktivverdünner notwendig. Ohne Reaktivverdünner könnte sich das PGI-Harz für Anwendungen eignen, die bei erhöhter Temperatur verarbeitet werden, wie zum Beispiel beim Heißlaminieren, beim Duroplastspritzguss für Reflektoren oder Elektrogeräte in der Automobilindustrie oder in Form von Prepregs als Halbzeuge für Leichtbauwerkstoffanwendungen (Faser-Kunststoff-Verbunde). Leichtbauwerkstoffe könnten in der Automobilindustrie zum Beispiel als Hutablage, Spoiler, Tür- oder Kofferraumverkleidungen eingesetzt werden. Für die Formulierung des PGI mit Reaktivverdünnern eignen sich zusätzlich Anwendungen als Reparaturharz zur Ausbesserung von kleinen Kratzern, als Laminierharz, als Gießharz, zum Beispiel zur Herstellung von kunstvollen Designobjekten (Heim- und Hobbyanwendungen) oder als Topcoat zur Lackierung von Oberflächen. Weiterhin wären Anwendungsfelder im Bausektor, zum Beispiel mit zusätzlichen Füllstoffen als Spachtelmassen vorstellbar.

Kapitel 5

5 Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit wurden verzweigte Polyester auf Basis nachwachsender Rohstoffe in einer Schmelzkondensationsreaktion erfolgreich hergestellt. Ziel war es, eine geeignete Verbindung zu synthetisieren, die bestimmte Zielspezifikationen aufweist. Zur Ermittlung der Zielspezifikationen wurden zunächst die analytischen Methoden etabliert und umfangreiche Untersuchungen von kommerziellen UP-Harzprodukten durchgeführt. Es wurde die Analytik bezüglich der Säure- beziehungsweise Iod-Zahl in Anlehnung an bestehende DIN-Normen angepasst. Weiterhin wurden die Methoden zur Bestimmung der rheologischen und mechanischen Eigenschaften zur Identifizierung der Substrat- und Produkteigenschaften erstellt. Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden ebenfalls bestehende DIN-Normen für Zug- und Biegeversuche etabliert. Mittels der vorhandenen Analytik wurden wichtige Kenndaten wie Molmasse, Viskosität, Gelzeit sowie die Glasübergangstemperatur bestimmt. Mit den gewonnenen Daten für kommerzielle UP-Harze wurden Zielparameter definiert, in denen sich das synthetisierte, biobasierte Produkt befinden soll (Kapitel 4.1.1, Tabelle 8).

Der wichtigste Schwerpunkt betraf die Synthese der verzweigten, biobasierten UP-Harze. Zu Beginn wurden unterschiedliche polyfunktionelle Alkohole, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin, sowie Pentaerythrit als Kernmolekül und auch als Reinkomponente, in Kombination mit Itaconsäure verwendet, um biobasierte, ungesättigte Polyesterharze herzustellen und zu prüfen, welches Produkt den Zielspezifikationen entspricht. Weiterhin wurde ein neuartiges Kernmolekül aus Citronensäure und 1,3-Propandiol hergestellt und mit Itaconsäure zum UP-Harz umgesetzt. Dieses Harz zeigt in seinen flüssigen Eigenschaften sehr gute Ergebnisse. Die Alkoholkomponente Trimethylolpropan ist nach dem Stand der Technik ein vielverwendetes Monomer zur Synthese von verzweigten Polyestern, jedoch ist es bislang nur auf Basis von fossilen Rohstoffen herstellbar. In dieser Doktorarbeit diente es der

Überprüfung, ob sich aus Itaconsäure und Trimethylolpropan Polymere herstellen lassen. Die Ergebnisse zeigen, dass Itaconsäure für die Synthese von UP-Harzen ein geeigneter Monomerbaustein ist. Um vollständig biobasierte UP-Harzprodukte zu synthetisieren, wurden Glycerin, Pentaerythrit und Diglycerin mit Itaconsäure umgesetzt. Die Produkte auf Basis von Diglycerin und Pentaerythrit besaßen bereits vor der Aushärtung zum duroplastischen Kunststoff ungeeignete Eigenschaften, weshalb mit diesen Monomerbausteinen nicht weitergearbeitet wurde. Das vielversprechendste, biobasierte Produkt wurde aus Itaconsäure und Glycerin erhalten. Nach Optimierung der molaren Verhältnisse der Monomere zueinander und des Reaktionsverlaufs in Anlehnung an die Gel-Theorie nach Flory, konnten unvergelte, fließfähige UP-Harze mit guten Eigenschaften im ungehärteten und ausgehärteten Zustand gewonnen werden. Das Produkt befindet sich mit nahezu all seinen Eigenschaften, wie Molmasse (M_w), Viskosität, Gelpunkt, Glasübergangstemperatur, Bruchdehnung sowie Biegefestigkeit und -modul, innerhalb der definierten Zielparameter (vgl. Tabelle 19) und kann somit als konkurrenzfähiges Produkt zu kommerziellen UP-Harzen betrachtet werden. Weiterer Optimierungsbedarf bestünde bei der Erhöhung der Zugfestigkeit, was durch eine längere Reaktionszeit und damit einhergehend eine höhere Molmasse und Doppelbindungszahl, realisierbar wäre. Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der Zugfestigkeit wäre einen höheren Anteil von ca. 40% Reaktivverdünner unter das Harz zu mischen, wie es in kommerziellen Harzprodukten üblich ist. Dies führt zu einer Erhöhung der Doppelbindungszahl, wodurch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften resultieren würde. Insgesamt zeigt das biobasierte UP-Harz PGI gute Eigenschaften, die innerhalb der definierten Zielparameter liegen und somit vergleichbar zu handelsüblichen Harzprodukten ist. Aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur von 95°C eignet es sich für Anwendungen unterhalb dieser Temperatur. Die DMTA-Ergebnisse zeigen bezüglich der thermischen und mechanischen Stabilität im definierten Bereich gute und auch vergleichbare Resultate zu kommerziellen UP-Harzprodukten.

Weiterhin wurde als Struktur-Wirkungsbeziehung die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von allen synthetisierten Produkten untersucht. Die resultierenden Abhängigkeiten lassen sich durch die Arrhenius-Beziehung beschreiben, wodurch die Fließaktivierungsenergien in einem definierten Temperaturbereich berechnet werden können. Anhand dieses Modells können Viskositäten bei einer bestimmten Temperatur berechnet werden, um Verarbeitungsviskositäten über die Temperatur gezielt einzustellen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Doktorarbeit war die Synthese von biobasierten Reaktivverdünnern auf Basis von Itaconsäure. Das konventionell als Reaktivverdünner eingesetzte monomere Styrol konnte erfolgreich durch Itaconsäuredialkylester substituiert werden. Für die Synthese von Itaconsäuredialkylestern wurden 2 verschiedene Methoden getestet. Die Methode B in der Dean-Stark-Apparatur ist vorzugsweise zu verwenden, da die Rückreaktion minimiert werden kann und kein synthetisches Lösemittel nötig ist. Zur Reinigung des Rohprodukts muss eine Umkristallisation oder eine Vakuumdestillation mit Vigreuxkolonne durchgeführt werden. Auf diesem Wege lassen sich Dialkylitaconate als Reaktivverdünner herstellen. Die Formulierungen der Polyester aus Itaconsäure und Glycerin zeigen in Kombination mit Dimethylitaconat gute Verarbeitungs- und Materialeigenschaften. Neben dem positiven Effekt der Viskositätsreduzierung werden durch die Verwendung von DMI die Gelpunktbildung sowie die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Harze ebenfalls deutlich verbessert. PGI bietet ein geeignetes Substitutionspotential für konventionelle UP-Harz Anwendungen, insbesondere im Bereich von Laminier-, Gießharz- und Topcoat-Anwendungen.

Zusammenfassend sind auf Grundlage dieser Erkenntnisse ungesättigte Polyesterharze auf Basis nachwachsender Rohstoffe für unterschiedliche Anwendungsbereiche herstellbar, wodurch die Erdölreserven geschont werden können. Das für die Synthesen verwendete Monomer Glycerin kann aus Pflanzenölen gewonnen werden und das Monomer Itaconsäure kann durch Fermentationsprozesse aus Stärke oder Saccharose beziehungsweise der Glucose erhalten werden. Weiterhin konnte der umstrittene Reaktivverdünner Styrol durch Itaconsäuredialkylester ersetzt werden. UP-Harz-Produkte und Formulierungen auf dieser Basis besitzen vergleichbare Eigenschaften zu erdölbasierenden UP-Harzen und eignen sich somit für Anwendungen zum Beispiel als Gießharz, als Laminat oder im Bausektor.

Kapitel 6

6 Ausblick

Durch die erfolgreiche Materialentwicklung bezüglich Kunststoffe und Fasermaterialien, gewann die Verarbeitung von faserverstärkten Kunststoffen in den letzten 30 Jahren immer mehr an Bedeutung. Dadurch konnten steife und leichte Werkstoffe in der Raumfahrt und der Rüstungsindustrie zum Einsatz kommen. Mit der Entwicklung von hochwertigen Halbzeugen, insbesondere von Prepregs mit hohem Faseranteil, konnten diese Materialien weitere Anwendungsbereiche, wie zum Beispiel im zivilen Luftfahrtbereich, in der Elektroindustrie, sowie in der Sportartikelindustrie, erschließen.^[199] Die Kombination des biobasierten UP-Harzes PGI mit Natur-, Glas- oder Carbonfasern verspricht den Vorteil sehr starker mechanischer Eigenschaften. Erste Tests zeigten bereits die Kompatibilität zwischen Carbon- Glas- und Naturfasern mit einer UP-Harzkomponente aus Itaconsäure und Glycerin. Dies könnte für industrielle Anwendungen interessant sein, wo Bauteile hohe Steifigkeits- und Festigkeitsanforderungen bei geringem Gewicht erfüllen müssen.

Eine Möglichkeit für weiterführende Untersuchungen ist das Beimengen von Additiven und Füllstoffen, um die Eigenschaften anzupassen. Als Füllstoff käme zum Beispiel Calciumcarbonat in Frage zur Herstellung einer Spachtelmasse für Streichspachtelanwendungen oder die Anwendung als Reparaturharz.

Ein weiterer Ansatz ist die Kombination mehrerer verschiedener biobasierter Monomere, wodurch die Eigenschaften der ausgehärteten Duromere gezielt angepasst werden können.^[82] Durch Co-Polymerisation mit gesättigten Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Bernsteinsäure, wird die Doppelbindungszahl (DBZ) verringert, gleichzeitig verändern sich die mechanischen Eigenschaften sowie die Flexibilität. Allgemeinen verbessern aromatische Gruppen, wie zum Beispiel Terephthalsäure und Phthalsäureanhydrid, die Härte und die Steifigkeit während aliphatische Komponenten, wie Adipinsäure und Diethylenglycol, die Flexibilität erhöhen.^[200] Weiterhin könnten monofunktionelle Alkohole und Säuren, wie zum Beispiel Ölsäure, in der Formulierung verwendet, um die Eigenschaften maßzuschneidern.

Kapitel 7

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien

7.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien für die Analytik

Alle während der Arbeit verwendeten Lösungsmittel besaßen pro analysi Qualität und wurden in den meisten Fällen ohne weitere Reinigung verwendet. Für die titrimetrische Endgruppenbestimmung wurde das Kaliumhydrogenphthalat (Urtitersubstanz) vor der Benutzung bei 120°C für 2 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Zur Bestimmung der Doppelbindungszahl mussten das Kaliumiodat bei 180°C und das Natriumbromid bei 130°C jeweils für 2 Stunden vor der Verwendung im Trockenschrank getrocknet werden. In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Chemikalien für die Analytik aufgelistet.

Tabelle 20: Liste verwendeter Lösungsmittel und Chemikalien für die Analytik.

Substanz	Hersteller / Lieferant	Reinheit / Gehalt
Methanol	Carl Roth	> 99,9%
Ethanol, wasserfrei, absolut	VWR Prolabo	≥ 99,9%
Butanol	VWR	> 99%
Toluol	VWR	99,5%
Xylol	Sigma-Aldrich	> 99%
Chloroform	Carl Roth; Alfa Aesar	≥ 99%; ≥ 99% (ethanolfrei)
Pyridin	VWR Prolabo	99,7%
Tetrahydrofuran (THF)	Carl Roth	99,5%
Salzsäure (HCl)	Carl Roth	10%-ig
N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid (BSTFA)	Carl Roth	≥ 98%
Kaliumhydroxid (KOH)	Fluka	≥ 86%
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Alfa Aesar	98,5%
Essigsäureanhydrid	Merck	98,5%
Ethylacetat	VWR	99,8%
Natriumthiosulfat pentahydrat	Carl Roth	≥ 99,5%
Kaliumiodat	Sigma-Aldrich	98%
Kaliumiodid	Sigma-Aldrich	≥ 99,5%
Natriumbromid	VWR	> 99%
Brom	Merck	> 99%
Polystyrol-Standards (Set)	Polymer Laboratories	
GTS (LH1)	Viscovoss	
PTL (LH2)	vonCorvin	
VIAPAL 223 (LH3)	Behnke Bootsservice	
Palatal U 570 TV-01 V (LH4)	Büfa	
KR (LH5)	Viscovoss	
Polyester-Harz (LH6)	Nigrin	
Prestolith special Polyesterharz (LH7)	Presto	
N 55S (GH1)	Viscovoss	
Synolite 0328-A-1(GH2)	Synolite	
Streichspachtel (SSP1)	Airo	
Disitron (TC1)	Polynt	

7.1.2 Edukte für die Polymersynthesen

Die kommerziell erhältlichen Chemikalien für die Polymersynthesen, Katalysatoren und Inhibitoren sowie die Härterkomponenten für die Aushärtungsreaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet. Die 65%-ige Cobalt(II)-2-ethylhexanoat-Lösung, als Beschleunigerkomponente für die Aushärtungsreaktionen, wurde vor der Verwendung mit Petrolether auf eine 2%-ige Lösung verdünnt.

Tabelle 21: Liste verwendeter Chemikalien für die Polymersynthesen.

Substanz	Hersteller / Lieferant	Reinheit / Gehalt
Itaconsäure	Aldrich	$\geq 99\%$
Itaconsäureanhydrid (ISA)	Alfa Aesar	97%
Glycerin	VWR Prolabo	99,5%
Diglycerin	Solvay	$\sim 84\%$ ($\alpha\alpha'$ -Diglycerin)
Trimethylolpropan (TMP)	Merck	zur Synthese, $\geq 99\%$
Pentaerythrit	Merck	zur Synthese, $\geq 98\%$
1,3-Propandiol	VWR Prolabo	$> 99,9\%$
Citronensäure	VWR Prolabo	99,9%
2-Methylhydrochinon	Merck-Schuchardt	zur Synthese, $> 97\%$
Dibutylzinnoxid	Merck KGaA, Darmstadt	zur Synthese
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure monohydrat	Alfa Aesar	98,5%
Zinkoxalatdihydrat	Aldrich	99,9%
Dimethylitaconat (DMI)	Alfa Aesar	97%
Methanol	Carl Roth	$> 99,9\%$
Ethanol	Carl Roth	$> 99,9\%$
<i>iso</i> -Propanol	VWR Prolabo	99,8%
Toluol	Carl Roth	$> 99,9\%$
Xylol, Isomerenmischung	VWR Prolabo	zur Synthese
Methylethylketonperoxid (MEKP)	Vosschemie	50%
Cobalt(II)-2-ethylhexanoat	Aldrich	65 Gew-%
Petrolether	Merck	zur Vergällung

7.2 Charakterisierungsmethoden und Instrumentelle Analytik

7.2.1 Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatographie, SEC)

Die Bestimmung der Molmasse wurde mit der Größenausschlusschromatographie durchgeführt. Die Bestandteile der SEC-Anlage sind Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 22: SEC Bauteile.

Bauteil		Firma
Degasser		Sykam
HPLC-Pumpe		Sykam
Autosampler		Sykam
Säule	Oligo Pore-Säule und PLGel, 5 μm , 500 Å	
Detektor	Brechungsindexdetektor (RI)	Merck LaChrom L-7490
Detektor	Ultraviolett-detektor (UV) SPD 6 A	Shimadzu

Die Auftrennung der Polymere erfolgte bei Raumtemperatur. Alle weiteren Bedingungen sind in Tabelle 23 aufgelistet. Die Aufnahme der Daten sowie die Auswertung erfolgte mit der Software Chromatographica V1.0.25.

Tabelle 23: SEC Bedingungen für die Molmassenbestimmung.

Parameter	Bedingungen
Eluent	THF
Probenkonzentration	3 mg/mL
Fluss	1 mL/min
Injektionsvolumen	50 μL

Die Kalibrierung des SEC-Systems erfolgte mit engverteilten Polystyrol-Standards (Hersteller: Polymer Laboratories) in einem mittleren Molmassenbereich M_w mit 580, 1.260, 2.350, 5.000, 10.050, 21.000 und 38.100 g/mol, wodurch die polystyrol-äquivalente Molmassenverteilung der synthetisierten Polymere berechnet wird.

7.2.2 Rheometer

Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze wurde das Discovery Hybrid Rheometer 2 von TA Instruments (New Castle, DE, USA) mit einem Platte-Platte-System verwendet. Zur Temperaturkontrolle kann entweder mit dem DHR ETC-Ofen oder mit der DHR Smart Swap Peltierplatte geheizt werden. Bei Verwendung der DHR ETC-Kühloption wurde mittels flüssigen Stickstoffs gekühlt. Als Messgeometrien wurden die 25 mm und 40 mm ETC Platte aus Edelstahl verwendet. Zu Beginn wurden Amplitudentests bei 20°C durchgeführt um den linear-viskoelastischen Frequenzbereich zu ermitteln, in dem anschließend weiterführende Messungen durchgeführt wurden. Die Bedingungen beziehungsweise die Messmethode sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 24: Bedingungen und Messmethode zur Ermittlung der rheologischen Eigenschaften.

Parameter	Bedingungen	
	Oszillationsversuch	Scherversuch
Temperatur	20°C – 90°C ^(a)	20°C – 90°C ^(a)
Plattenabstand	1.000 µm	1.000 µm
Deformation	0,01 – 40% ^(a)	-
Winkelfrequenz	628,319 – 0,1 rad/s	-
Scherrate	-	0,1 – 1.000 1/s

Anmerkung 7: (a) Genauer Wert ist abhängig vom Versuch und der Viskosität der Probe.

Mit den rheometrischen Methoden lässt sich ebenfalls die Aushärtung von Polyesterharzen zur Bestimmung der Topfzeit beobachten. Für die Analyse des Aushärtungsverhaltens wurde das UP-Harz zunächst mit dem Cobalt-Beschleuniger vorbeschleunigt und unmittelbar nach Zugabe des MEKP-Härters wurden rheometrische Oszillationsversuche durchgeführt. Die Messbedingungen sind der Tabelle 25 zu entnehmen. Bei $\tan\delta = 1$ ist der Gelpunkt des Systems erreicht.^[172] Die Messmethode zur Betrachtung des Aushärtungsverhaltens ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 25: Bedingungen und Messmethode zur Bestimmung des Aushärtungsverhaltens.

Parameter	Bedingungen
Versuchsbezeichnung	Oszillations-Zeit-Versuch
Temperatur	20°C bzw. 60°C
Deformation	5%
Frequenz	10 Hz

Die Aufnahme der Messungen und die Auswertungen erfolgten mit der Software Trios v3.1.5.3696.

7.2.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g und zur Beobachtung der Stabilität beziehungsweise von Nachhärtungsprozessen in einem definierten Bereich wurden ebenfalls mit dem Discovery Hybrid Rheometer 2 von TA Instruments (New Castle, DE, USA) im Torsionsmodus durchgeführt. Bei dieser Messung wurden ebenso Speicher- (G') und der Verlustmodul (G'') sowie der Verlustfaktor $\tan\delta$ der ausgehärteten UP-Harze gemessen. Hierfür wurde die Messung bei konstant steigender Temperatur deformationsgesteuert durchgeführt. Das Maximum der $\tan\delta$ -Kurve der 2. Aufheizkurve wurde als Glasübergangstemperatur T_g definiert und dient als Maß für eine deutliche Änderung der mechanischen Eigenschaften der analysierten Prüfkörper. Um den linear-viskoelastischen Frequenzbereich zu ermitteln, wurden zunächst ebenfalls Amplitudentests bei 20°C durchgeführt. Die Parameter der Messmethode ist Tabelle 26 zu entnehmen.

Tabelle 26: Bedingungen und Messmethode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .

Parameter	Bedingungen
Versuchsbezeichnung	Temperaturrampe in Oszillation
Starttemperatur	20°C
Temperaturrampe	3,5 K/min
Endtemperatur	120°C
Haltezeit	60 s
Deformation	0,01%
Frequenz	1 Hz

Die Aufnahme der Messungen und die Auswertungen erfolgten mit der Software Trios v3.1.5.3696.

7.2.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für die IR-Spektroskopie wurde das Tensor 27 Spektrometer von Bruker mit einem ATR-Diamanten verwendet. Die Messungen bestanden jeweils aus 16 Scans und wurden bei einer Amplitude von 6 mm durchgeführt. Die Aufnahme der Messungen und die Auswertungen erfolgten mit der Software OPUS.

7.2.5 Endgruppen- und Doppelbindungsbestimmung: Quantitative Titrationsen

Die Messungen wurden mit dem TitroLine alpha Titrator der Firma Schott und einer pH-Elektrode für die Säure- und Hydroxylzahlbestimmung sowie einer Redox-Elektrode für die Iodzahlbestimmung durchgeführt.

Die Bestimmung der **Säurezahl** wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 2114:2000 durchgeführt. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen der Harzproben im Toluol/Ethanol-Gemisch (2:1) wurde stattdessen Tetrahydrofuran/Methanol (1:1) als Lösungsmittelgemisch verwendet.

Für die Ermittlung der **Hydroxylzahl** wurde nach der „Bestimmung von Hydroxylzahlen in ungesättigten Polyesterharzen“^[201] Methode B von Heidel, Dittmann und Stürzenhofecker verfahren. Zur Kostenverringerung wurde 1/5 des Ansatzes verwendet.

Die Bestimmung der **Doppelbindungszahl** (Iodzahl) wurde in Anlehnung an die Methode von Kaufmann^[43] durchgeführt. Wegen der niedrigeren Reaktivität der Itaconsäuredoppelbindung wurde die Reaktionszeit auf 72 Stunden erhöht.

Die Auswertung erfolgte mit der Software TitriSoft 2.6.

7.2.6 Gaschromatographie (GC)

Mittels Gaschromatographie (GC) wurde der synthetisierte Reaktivverdünner untersucht. Als interner Standard wurde Bernsteinsäure mit einer Konzentration von 0,4 mg/mL verwendet. Zur Probe wurden jeweils 0,05 mL Pyridin und N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) als Silylierungsreagenz hinzugegeben. Die derivatisierten Proben wurden mit einem Gaschromatograph mit einer DB-5-Säule als feste Phase und Helium als mobile Phase gemessen. Die Detektion erfolgt über einen Flammenionisationsdetektor. Die Bauteile der GC-Anlage sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 27: CG-Bauteile.

Bauteil		Firma
Chromatograph	GC-14A	Shimadzu
Autosampler	AS12	Shimadzu
Säule (feste Phase)	DB-5 95 % Dimethylpolysiloxan, 5 % Diphenylpolysiloxan	
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)	Shimadzu

Die Messmethode ist in Tabelle 28 aufgeführt und wurde von Wyatt^[37] abgeleitet.

Tabelle 28: GC Bedingungen für die Restmonomerbestimmung.

Parameter	Bedingungen
Probenkonzentration	1 mg/mL in Aceton
Mobile Phase	Helium
Injektionstemperatur	250 °C
Transferlinientemperatur	300 °C
Temperaturprogramm	50 °C $\xrightarrow{10\text{K/min}}$ 130 °C $\xrightarrow{30\text{K/min}}$ 370 °C (5 min)
Injektionsvolumen	10 µL
Injektionsart	Split 1:100
Fluss	1 mL/min Helium

Die Auswertung erfolgte mit der Software GCSolution (Shimadzu).

7.2.7 Mechanische Eigenschaften

Die Prüfkörper wurden mit einer Materialprüfmaschine der Firma Zwick/Roell (TYP 1445) aus Ulm (Deutschland) untersucht. Dabei wurden zerstörende Zug- und Biegeversuche durchgeführt, bei denen die Dehnung und die Kraft bis zum Bruch gemessen wurde. Für die Herstellung der Prüfkörper wurde eine Gießform aus Silikon in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2^[178] hergestellt. Die Bedingungen und die wichtigsten Parameter der Messmethode sind in Tabelle 29 aufgelistet.

Tabelle 29: Parameter und Bedingungen zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften.

Parameter	Bedingungen	
	Zugversuch	Biegeversuch
Normen	DIN 53455 ^[179]	DIN 53452 ^[180]
	DIN EN ISO 527 ^[181]	DIN EN ISO 178 ^[182]
Messdose	10 kN	500 N
Vorkraft	2 N	0,1 N
Geschwindigkeit Vorkraft	10 mm/min	5 mm/min
Probenform	Flachprobe, knochenförmig	Flachprobe, stäbchenförmig
Probendicke und -breite	ca. 4 mm x 10 mm	ca. 4 mm x 10 mm
Einspannlänge	10 cm	-
Prüfgeschwindigkeit	100 mm/min	10 mm/min

Die Aufnahme der Messungen und die Auswertungen erfolgten mit der Software testXpert V3.31.

7.3 Synthesen

7.3.1 Reaktivverdünnersynthesen

Methode A: Es wurden 0,3 mol Itaconsäure mit der 3-fachen Menge des entsprechenden Alkohols (Ethanol, *iso*-Propanol, bzw. *n*-Butanol) umgesetzt. Die Edukte wurden in ca. 100 mL Toluol gelöst, weiterhin wurden *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator und 2-Methylhydrochinon als Inhibitor hinzugefügt. Diese Reaktionsmischung wurde für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel und der überschüssige Alkohol am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung des Rohprodukts wurde eine Vakuumdestillation mit Vigreuxkolonne durchgeführt.

Methode B: Hierfür erfolgte die Synthese in einer Apparatur nach Dean-Stark. Es wurden 0,5 mol Itaconsäure und 5 mol des betreffenden Alkohols (Ethanol, *iso*-Propanol, bzw. *n*-Butanol) mit 0,05 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 5 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss refluxiert. Anschließend wurde der Alkohol unter vermindertem Druck (100mbar) bei 45°C entfernt.

Bei der Verwendung von Ethanol als Alkoholkomponente wurde als Syntheseprodukt eine klare, leicht gelbe Flüssigkeit mit sehr geringer Viskosität gewonnen. Bei einer Raumtemperatur unter 30°C fällt das Produkt kristallin (weiß) aus. Bei der Synthese von Itaconsäure mit *iso*-Propanol fand keine Reaktion statt. Beim Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde die Itaconsäure wieder zurück gewonnen. Die Reaktion zwischen Itaconsäure und *n*-Butanol lieferte eine gelbliche Flüssigkeit, bei der ab ca. 15°C weiße Kristalle ausfallen. Generell sollte auf die destillative Aufreinigung (wie in Methode A), oder alternativ eine Aufreinigung durch Kristallisation nicht verzichtet werden.

<u>Diethylitaconat</u>	<u>Dibutylitaconat</u>
Umsatz: ~75%	Umsatz: ~80%
η_0 (20°C): <1 Pa·s	η_0 (20°C): <1 Pa·s
Smp.: 35°C	Smp.: 15°C
FT-IR (Transmission):	FT-IR (Transmission):
2980...2875 cm ⁻¹ (-CH ₃)	2964...2877 cm ⁻¹ (-CH ₃)
1714 cm ⁻¹ (-C=O)	1728 cm ⁻¹ (-C=O)
1637 cm ⁻¹ (-C=C)	1639 cm ⁻¹ (-C=C)
1465...1396 cm ⁻¹ (-CH ₃ u. -CH ₂)	1464...1387 cm ⁻¹ (-CH ₃ u. -CH ₂)
1193 cm ⁻¹ (-C-O-C)	1194 cm ⁻¹ (-C-O-C)
1145 cm ⁻¹ (-C-O)	1151 cm ⁻¹ (-C-O)

7.3.2 Synthesen der verzweigten ungesättigten Polyester

Um verzweigte Polymere herzustellen, wurde nach der A₂+B_x-Strategie (x = 3; 4) durch einen Polykondensationsprozess verfahren. Als A₂-Monomer wurde Itaconsäure verwendet und die B_x-Monomere waren Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und Diglycerin.

7.3.2.1 Synthese von Poly(trimethylolpropanylitaconat)

Für die Veresterungsreaktionen wurden 0,3 mol (39 g) Itaconsäure und 0,3 mol (40,2 g) Trimethylolpropan in Anwesenheit von 0,15 mol-% 2-Methylhydrochinon als Stabilisator in dem Reaktor vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde unter Schutzgasatmosphäre mit Stickstoff auf 170°C erhitzt, bis eine klare Schmelze entstand. Die Reaktion wurde weiterführend bei vermindertem Druck von ca. 750 mbar durchgeführt. Das Kondensationswasser wurde kontinuierlich destillativ bei hoher Temperatur und

vermindertem Druck entfernt. Sobald die Kondensatbildung nachlässt, wird zu diesem Zeitpunkt ein Katalysator (Zinkoxalatdihydrat bzw. Tetrabutyltitanat) mit einer Konzentration von 0,1 mol-% zugegeben. Der Druck wird weiter verringert und die Reaktion wird fortgeführt, bis kein weiteres Kondensat mehr ausgetrieben wurde.

<u>ohne Katalysator</u>	<u>Zinkoxalatdihydrat</u>	<u>Tetrabutyltitanat</u>
Umsatz: ~60%	Umsatz: ~71%	Umsatz: ~69%
M_n : 1.020 g/mol	M_n : 1.270 g/mol	M_n : 1.280 g/mol
M_w : 1.180 g/mol	M_w : 1.620 g/mol	M_w : 1.570 g/mol
M_z : 1.390 g/mol	M_z : 2.520 g/mol	M_z : 2.020 g/mol
η_0 (20°C): 43.000 Pa·s	η_0 (20°C): n. b.	η_0 (20°C): n. b.

7.3.2.2 Synthese von Poly(glycerylitaconat) (PGI)

Es wurden 3,9 mol (507,4 g) Itaconsäure und 5,2 mol (479 g) Glycerin (molares Verhältnis 3:4) mit 0,00585 mol (0,7 g \triangleq 0,15 mol-%) 2-Methylhydrochinon bei 160°C und unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Sobald eine klare Schmelze entstand, wurde ein Druck von 750 mbar eingestellt und kontinuierlich verringert. Nach 2,5 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion heruntergefahren und abgekühlt.

Umsatz:	70%
M_n :	1.080 g/mol
M_w :	1.300 g/mol
M_z :	1.640 g/mol
PDI:	1,2
η_0 (20°C):	480 Pa·s
T_g :	92°C
AV:	150 mg/g
DB:	990 mg/g
E_A :	88 kJ/mol

7.3.2.3 Synthese von Poly(pentaerythritylitaconat)

Bei der Synthese des Poly(pentaerythritylitaconats) wurden zunächst 0,3 mol (39 g) Itaconsäure mit 0,00045 mol (0,056 g \triangleq 0,15 mol-%) 2-Methylhydrochinon bei 190°C und unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Nachdem die Itaconsäure aufgeschmolzen war, wurden 0,4 mol (54,5 g) Pentaerythrit portionsweise innerhalb von 20 Minuten hinzugegeben. Sobald sich alles gelöst hat, wurde ein Druck von 750 mbar eingestellt. Anschließend wurden

0,0008 mol (0,2 g \triangleq 0,15 mol-%) Dibutylzinnoxidkatalysator zugegeben und der Druck wurde kontinuierlich verringert. Nach einer Reaktionszeit von 2,5 Stunden wurde ein orangebraunes, hochviskoses Produkt erhalten.

Umsatz:	85%
M_n :	1.440 g/mol
M_w :	2.000 g/mol
M_z :	2.700 g/mol
PDI	1,38
η_0 (80°C):	633 Pa·s
T_g :	n. b.
AV:	54 mg/g
DB:	716 mg/g
E_A :	101 kJ/mol

7.3.2.4 Synthese von Poly(glyceryl-co-pentaerythritylitaconat)

Es wurden 0,8 mol (104 g) Itaconsäure mit 0,8 mol (73,7 g) Glycerin und 0,0012 mol (0,15 g \triangleq 0,15 mol-%) 2-Methylhydrochinon unter N_2 -Schutzgasatmosphäre bei 170°C vorkondensiert. Sobald eine klare Schmelze entstand wurde ein Druck von 750 mbar eingestellt und kontinuierlich erniedrigt. Nach 2,5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,0132 mol (1,8 g \triangleq 1 mol-%) Pentaerythrit zur Reaktionsmischung gegeben. Nach weiteren 30 Minuten wurden 0,0012 mol Katalysator (0,22 g *p*-Toluolsulfonsäure bzw. 0,3 g Dibutylzinnoxid) zugegeben. Die Kondensation wurde für weitere 4 Stunden fortgeführt, wobei der Druck weiter verringert wurde. Bei diesen Reaktionen wurde ein hellgelbes Produkt mit unterschiedlichen Viskositäten erhalten. Bei der Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator vergelte das Produkt nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden.

<u>Katalysator:</u>	<u>ohne</u>	<u>Katalysator:</u>	<u><i>p</i>-TS-Kat</u>	<u>Katalysator:</u>	<u>Sn-Kat</u>
Zeit:	7 h	Zeit:	3 h	Zeit:	7 h
Umsatz:	77%	Umsatz:	58%	Umsatz:	80%
M_n :	1.400 g/mol	M_n :	960 g/mol	M_n :	1.680 g/mol
M_w :	2.060 g/mol	M_w :	1.100 g/mol	M_w :	3.070 g/mol
M_z :	3.200 g/mol	M_z :	1.300 g/mol	M_z :	5.900 g/mol
η_0 (40°C):	1.200 Pa·s	η_0 (40°C):	35 Pa·s	η_0 (40°C):	3.800 Pa·s
AV:	126 mg/g	AV:	209 mg/g	AV:	99 mg/g
DB:	n. b.	DB:	1.052 mg/g	DB:	n. b.
E_A :	106 kJ/mol	E_A :	93 kJ/mol	E_A :	130 kJ/mol

7.3.2.5 Synthese von Poly(diglycerylitaconat)

Die Reaktion wurde mit 0,65 mol (84,6 g) Itaconsäure und 0,65 mol (108 g) Diglycerin sowie 0,001 mol (0,12 g \pm 0,15 mol-%) 2-Methylhydrochinon unter Stickstoffatmosphäre bei 170°C durchgeführt. Sobald eine klare Schmelze entstand, wurde ein Druck von 750 mbar eingestellt und kontinuierlich verringert. Nach 2,5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,001 mol (0,24 g) des Katalysators Dibutylzinnoxid hinzugefügt und der Druck wurde gemäß der Standard-Synthesvorschrift weiter erniedrigt. Nach einer Reaktionszeit von 5,5 Stunden wurde ein gelbes Produkt mit sehr hoher Viskosität erhalten. Um die Produkteigenschaften besser zu bestimmen, wurde ebenfalls eine Probe nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden charakterisiert.

Zeit:	5,5 h	Zeit:	3,5 h
Umsatz:	81%	Umsatz:	67%
M_n :	1.410 g/mol	M_n :	1.150 g/mol
M_w :	2.000 g/mol	M_w :	1.400 g/mol
M_z :	2770 g/mol	M_z :	1.760 g/mol
η_0 (60°C):	720 Pa·s	η_0 (60°C):	37 Pa·s
T_g :	nicht bestimmbar	T_g :	89°C
AV:	73 mg/g	AV:	124 mg/g
DB:	nicht löslich	DB:	784 mg/g
E_A :	96 kJ/mol	E_A :	103 kJ/mol

7.3.2.6 Reaktionsführung in verdünnter Lösung

Für die Reaktionsführung in verdünnter Lösung wurde in einer Reaktionsapparatur nach Dean-Stark gearbeitet. Es wurden 0,75 mol (97,6 g) Itaconsäure, 1 mol (92 g) Glycerin sowie 0,0011 mol (0,14 g \pm 0,15 mol-%) des Inhibitors 2-Methylhydrochinon in einen 500-mL-Dreihalskolben gegeben und in 120 mL Xylol als Schleppmittel mit einer hohen Rührstufe von 280 rpm vermischt. Die Reaktionstemperatur betrug 180°C und die Reaktion wurde für 14 Stunden fortgeführt. Nach ca. 4 Stunden wurden 0,0015 mol (0,373 g) des Katalysators Dibutylzinnoxid hinzugefügt. Nachdem sich kein weiteres Kondensat bildete, wurde das Xylol über die Apparatur abdestilliert. Restliches Xylol wurde dem Produkt im Vakuum bei einer Temperatur von 40°C entzogen. Bei dieser Reaktionsführung wird ein hellgelbes, gut fließfähiges Produkt erhalten.

Umsatz:	82%
M_n :	1.140 g/mol
M_w :	2.200 g/mol
M_z :	3.530 g/mol
η_0 (20°C):	1.160 Pa·s
T_g :	75°C
AV:	79 mg/g
DB:	782 mg/g
E_A :	88 kJ/mol

7.3.2.7 Synthese des Kernmoleküls aus Citronensäure und 1,3-Propandiol

In einem Reaktor wurden 1,8 mol (137,3 g) 1,3-Propandiol vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 170°C erhitzt. Anschließend wurden 0,2 mol (39 g) Citronensäure portionsweise innerhalb von 5,5 Stunden hinzugefügt und der Druck wurde währenddessen auf 750 mbar eingestellt. Nachdem die Citronensäure vollständig zugegeben wurde, wurde die Reaktion für weitere 7 Stunden fortgeführt und der Druck wurde langsam bis zum Maximalvakuum verringert, um zum Ende der Reaktion überschüssiges 1,3-Propandiol aus der Reaktion zu entfernen. Es wurde ein hellbraunes Produkt mit geringer Viskosität gewonnen.

Umsatz:	91%
M_n :	1.000 g/mol
M_w :	1.200 g/mol
M_z :	1.400 g/mol
η_0 (20°C):	20 Pa·s
T_g :	entfällt
AV:	17 mg/g
OHZ:	484 mg/g
DB:	entfällt
E_A :	63 kJ/mol

7.3.2.7.1 Endcapping mit Itaconsäure

Das Präpolymer (86 g) aus Citronensäure und 1,3-Propandiol wurde mit 0,154 mol (20 g) Itaconsäure in Anwesenheit von 0,00023 mol (0,03 g $\hat{=}$ 0,15 mol-%) 2-Methylhydrochinon bei 160°C und 750 mbar für 2,5 Stunden umgesetzt. Anschließend wurden 0,00023 mol

(0,057 g) des Katalysators Dibutylzinnoxid hinzugefügt und für weitere 1,5 Stunden zur Reaktion gebracht. Währenddessen wurde der Druck gemäß der Standard-Synthesevorschrift verringert. Es wurde ein hellbraunes Produkt mit niedriger Viskosität erhalten.

Umsatz:	65%
M_n :	1.430 g/mol
M_w :	2.130 g/mol
M_z :	3.460 g/mol
η_0 (20°C):	1.120 Pa·s
T_g :	n. b.
AV:	104 mg/g
DB:	482 mg/g
E_A :	85 kJ/mol

7.4 Aushärtungen

Das synthetisierte UP-Harz PGI wurde im ersten Schritt vorbeschleunigt. Für die Vorbeschleunigung wurden 100 g des Harzes auf 60°C erwärmt und mit 2 g (\cong 2 Gew-%) einer 1%-igen Cobalt(II)-2-ethylhexanoatlösung in Petrolether vermischt. Anschließend wurde der Petrolether bei 40°C und einem verminderten Druck von 40 mbar innerhalb von 24 Stunden wieder aus dem Harz entfernt. Das vorbeschleunigte Harz wurde bei 50°C mit 2 g (\cong 2 Gew-%) Methylethylketonperoxid (MEKP) vermischt und 2 Minuten mit 2.500 G zentrifugiert. Anschließend wurde das Reaktionsharz in Prüfkörperformen gegossen und für 3 Tage bei 60°C ausgehärtet. Im Anschluss wurden die Prüfkörper entformt und für weitere 2 Tage bei 60°C nachgehärtet. Nach Abkühlen der Prüfkörper wurden mechanische Zug- und Biegeprüfungen sowie DMTA-Messungen durchgeführt. Aushärtungen mit den anderen hergestellten Harzen wurden analog durchgeführt.

Kapitel 8

8 Anhang

8.1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Arrhenius-Beziehung)

Für die Umrechnung zwischen den Temperatureinheiten gilt:

$$T[K] = T[^\circ C] + 273,15 K \quad (22)$$

Beim Heizen (bzw. Kühlen) zeigt sich die sogenannte Arrhenius-Kurve im $\ln \eta/(l/T)$ - Diagramm dann als abfallende (bzw. ansteigende) Gerade.^[172, 184]

Für niederviskose Flüssigkeiten und Polymerschmelzen im Bereich von $T > T_g + 100 K$ (mit der Glas temperatur T_g) ist die Arrhenius-Beziehung gut anwendbar.^[172]

Aus dem erstellten Diagramm kann nun die Aktivierungsenergie über folgende Näherungsformel sehr einfach ermittelt werden:

$$\text{Steigung} = \frac{E_A}{R} \quad R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

$$E_A = 105 \frac{kJ}{mol}$$

In der Gleichung ist R die universelle Gaskonstante und die Steigung kann aus dem Diagramm abgelesen werden. Durch Multiplikation kann die Fließaktivierungsenergie E_A leicht berechnet werden. Beispielhaft soll dies kurz an einer Reaktion aus Itaconsäure mit Glycerin und Pentaerythrit erläutert werden (Abbildung 77).

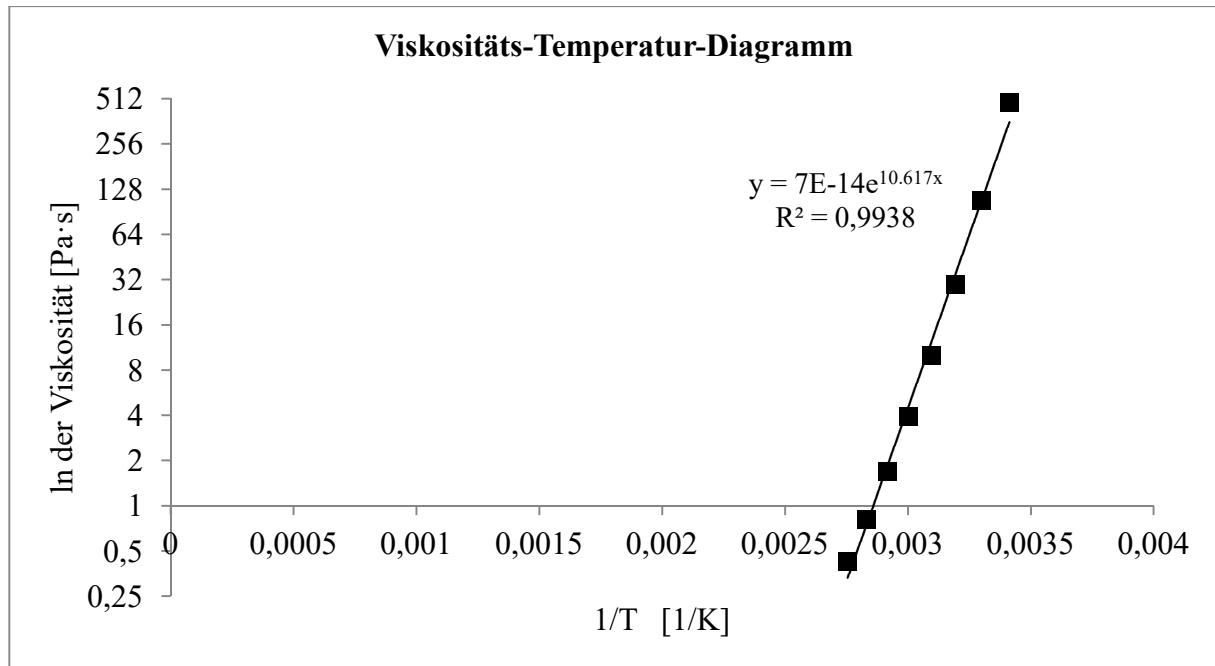


Abbildung 77: Logarithmischer (ln) Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur des Polymers aus Itaconsäure und Glycerin (MG114).

Durch Multiplikation der Steigung von 10.617 mit der universellen Gaskonstante, kann für das beispielhafte Produkt eine Fließaktivierungsenergie von 88,3 kJ/mol bestimmt werden. An Hand der Geraden-Gleichung können Voraussagen getroffen werden, bei welcher Temperatur, innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs (20-90°C), eine gewünschte Viskosität erreicht wird. Durch Umstellung der Geraden-Gleichung aus Abbildung 77 kann eine Viskosität bei einer bestimmten Temperatur ermittelt werden ($\eta_0(20^\circ\text{C}) = 483 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $\eta_0(90^\circ\text{C}) = 0,43 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), bei denen nicht gemessen wurde. Der x-Wert spiegelt die Temperatur wieder und der y-Wert die dazugehörige Viskosität. Somit korreliert die Geraden-Gleichung mit Gleichung 20 (Kapitel 3.5). Dem Vorfaktor A entspricht der Wert $7 \cdot 10^{-16}$ und dem Wert im Exponenten entspricht E_A/R .

$$\eta_0 = A \exp\left[\frac{E_A}{R \cdot T}\right] = 7 \cdot 10^{-16} \cdot e^{10,617 \cdot \frac{1}{T}} \quad (23)$$

Mittels dieser Gleichung kann nun die Viskosität bei einer gewünschten Temperatur berechnet werden, oder durch umformen nach T kann die Temperatur berechnet werden, die aufgebracht werden muss, um eine gewünschte Viskosität einzustellen.

$$T = \frac{10,617}{\ln\left(\frac{\eta_0}{7 \cdot 10^{-16}}\right)} \quad (24)$$

Für η_0 wird die gewünschte Viskosität eingetragen so ist die erhaltene Temperatur [K] diejenige, bei der die Zielviskosität erreicht wird. Wenn zum Beispiel eine Viskosität von 7,5 Pa·s eingestellt werden soll, so muss bei einer Temperatur von 57,5°C gearbeitet werden.

Tabelle 30: Beispiel für gemessene Viskositäts- und Temperaturwerte gegenüber einzustellende Viskosität und die dazu nötige Temperatur.

Gemessene η_0 [Pa·s]	Bei T [°C]	Gewünschte η_0 [Pa·s]	Nötige T [°C]
10	50	7,5	57,5
3,9	60		

Aus der Tabelle 30 geht hervor, dass die Viskositäten bei 50 und 60°C gemessen wurden und 10 bzw. 3,9 Pa·s betragen. Um eine Zielviskosität von 7,5 Pa·s einzustellen, kann wie oben beschrieben eine Temperatur von 57,5°C berechnet werden, die aufgebracht werden muss, um die Zielviskosität zu erreichen. Aus diesem Grund ist es von großer Wichtigkeit die Fließaktivierungsenergie auf diesem Wege zu ermitteln. So kann durch einfache Rechnungen eine Temperatur genau berechnet werden, um die optimale Verarbeitungviskosität einzustellen, wodurch ein diffuses Messen bei verschiedenen Temperaturen entfällt, um die nötige Temperatur zu identifizieren.

Diese über die Arrhenius-Beziehung ermittelten Temperaturen ergeben in Näherung sehr gute Ergebnisse. Um exakte Werte im Nachkommastellenbereich zu berechnen, können nach Gleichung 25 temperaturabhängige Shift-Faktoren (a_T) gemäß der WLF-Beziehung ermittelt werden.

$$\log(a_T) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (25)$$

$$a_T(T) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (26)$$

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_0) \exp \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (27)$$

a_T = Shift-Faktor

E_A = Fließaktivierungsenergie [J/mol]

R = universelle Gaskonstante [8,314 J/mol K]

η_0 = Viskosität [Pa·s]

T_0 = Referenztemperatur [K]

T = Temperatur [K]

Da die durchgeführten Berechnungen auf Basis der Arrhenius-Beziehung bereits gute Ergebnisse lieferten, waren Berechnungen mit der WLF-Beziehung zur Bearbeitung der Aufgabenstellung nicht notwendig.

8.2 Mechanische Eigenschaften eines faserverstärkten UP-Harzes

Um Vergleichswerte für faserverstärkte UP-Harze zu ermitteln, wurde das Laminierharz LH4 mit Natur-, Glas- und Carbonfaser verstärkt, ausgehärtet und analysiert (Tabelle 31).

Tabelle 31: Mechanische Eigenschaften vom ungesättigten Polyesterharz LH4 mit unterschiedlichen Faserverstärkungen.

Harz, Verstärkung	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Biegefestigkeit [MPa]	Biegemodul [MPa]
LH4, unverstärkt	33 ± 4	1,8 ± 0,3	72 ± 2	7.540 ± 600
LH4, naturfaser- verstärkt (30%)	35 ± 2	3,3 ± 0,3	125 ± 6	11.000 ± 1.070
LH4, glasfaser- verstärkt (40%)	327 ± 7	5,6 ± 0,3	365 ± 76	26.600 ± 6.990
LH4, carbonfaser- verstärkt (43%)	389 ± 29	5,0 ± 0,6	780 ± 70	79.600 ± 11.200

Die resultierenden Ergebnisse aus den Zug- und Biegeversuchen für die Faserverstärkten Prüfkörper sind, wie zu erwarten, deutlich höher als die des unverstärkten Harzes. So wurde zum Beispiel die Zugfestigkeit des unverstärkten LH4 von 33 MPa mit Naturfaser auf 35 MPa, mit Glasfaser auf ca. 330 MPa und mit Carbonfaser sogar auf fast 400 MPa angehoben, was einer Erhöhung von ca. 1.200% im Vergleich zum unverstärkten Produkt entspricht. Im Falle des Biegemoduls für das unverstärkte LH4 beträgt der Wert 7.540 MPa und wurde mit Naturfaser auf 11.000 MPa, mit Glasfaser auf 26.600 MPa und mit Carbonfaser auf ca. 79.600 MPa erhöht, was einem Anstieg von 1.060% entspricht. Demnach bestimmen hauptsächlich bei den Verstärkungen mit Kunstfasergelegen aus Glas und Kohlenstoff die Fasern an sich die deutlich besseren Eigenschaften der Komposite.

8.3 Literaturverzeichnis

- [1] H. Staudinger, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 53 (6), 1073-1085, **1920**.
- [2] R. Mülhaupt, Macromolecular Chemistry and Physics, 214, 159-174, **2013**.
- [3] H. Staudinger, Physikalische Blätter, 17 (3), 132-134, **1961**.
- [4] M. Thielen, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), *Biokunststoffe – Pflanzen, Rohstoffe, Produkte*; Gülzow, [Internet], **2013**. [zitiert am 13.08.2016] URL: https://mediathek.fnr.de/downloadable/download/sample/sample_id/250/
- [5] Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, *Kunststoffe – Werkstoffe unserer Zeit*, 16. Auflage, Frankfurt am Main, [Internet]. **1990**. [zitiert am 13.10.2016] URL: <http://www.plasticseurope.de/informationszentrum/kunststoff-schule/schulbuch-kunststoffe---werkstoffe-unserer-zeit.aspx>
- [6] Plastics Europe – Association of Plastic Manufacturers, *Plastics – The Facts 2013*, Brüssel, [Internet]. **2013**. [zitiert am 13.09.2016] URL: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx>
- [7] H. Domininghaus, P. Eisner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen*, 7. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **2008**.
- [8] Plastics Europe – Association of Plastic Manufacturers, *Daten und Fakten zu Kunststoff 2007*, Brüssel, [Internet]. **2008**. [zitiert am 16.10.2016] URL: www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=45084
- [9] J. A. Colwill, S. Rahimifard, Plastics, Rubber and Composites, 42 (3), 129-133, **2013**.
- [10] S. A. Miller, Polymer Chemistry, 5, 3117-3118, **2014**.
- [11] C. Vilela, A. F. Sousa, A. C. Fonseca, A. C. Serra, J. F. J. Coelho, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestr, Polymer Chemistry, 5, 3119-3141, **2014**.
- [12] J. Zhu, J. Cai, W. Xie, P. H. Chen, M. Gazzano, M. Scandola, R. A. Gross, Macromolecules, 46, 796-804, **2013**.
- [13] D. D. Andjelkovic, D. A. Culkin, R. Loza, Composites & Polycon, 15, 1-6, **2009**.
- [14] P. Mangnus, Bioplastics Magazine, *Collaborative to accelerate development*, Mönchengladbach, [Internet], 04/**2012**. [zitiert am 16.10.2016] URL: <http://www.bioplasticsmagazine.com/en/online-archive/issues2012/201204.php>
- [15] B. Erickson, J. E. Nelson, P. Winters, Biotechnology Journal, 7, 1-10, **2012**.
- [16] E. Gubbels, L. Jasinska-Walc, C.E. Koning, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 51, 890-898, **2013**.
- [17] A. Eckert, A. M. Cano Sierra, A. Krug, B. Wiloth, EP 2418250A1, Deutschland, **2012**.
- [18] L. Shen, E. Worrell, M. Pate, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 4, 25-40, **2010**.

- [19] J. Becker, A. Lange, J. Fabarius, C. Wittmann, *Current Opinion in Biotechnology*, **36**, 168-175, **2015**.
- [20] Destatis, Statistisches Bundesamt, *Produktion des Verarbeitenden Gewerbes*, Wiesbaden, [Internet]. **2013**. [zitiert am 13.10.2016] URL: <https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/IndustrieVerarbeitendesGewerbe/Konjunkturdaten/ProduktionJ2040310127004.html>
- [21] S. Sudip, *Transparency Market Research, in Unsaturated Polyester Resin Market By Product Segment (DCPD, Orthophthalic, Isophthalic and Others) For Pipes and Tanks, Building and Construction, Electrical, Marine, Transport, Artificial Stones and Other End-users - Asia Pacific Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2015 - 2023*, New York, [Internet], **2015**. [zitiert am 16.10.2016] URL: <http://www.transparencymarketresearch.com/asia-pacific-unsaturated-polyester-resin-market.html>
- [22] F.W. Lichtenthaler, S. Peters, *Comptes Rendus Chimie*, **7**, 65-90, **2004**.
- [23] M. J.-L. Tschan, E. Brulé, P. Haquette, C. M. Thomas, *Polymer Chemistry*, **3**, 836-851, **2012**.
- [24] J. C. Ronda, G. Lligadas, M. Galià, V. Cádiz, *Reactive & Functional Polymers*, **73**, 381-395, **2013**.
- [25] S. W. Fang, P. De Caro, P.-Y. Pennarun, C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud-Roux, *Industrial Crops and Products*, **43**, 398- 404, **2013**.
- [26] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, 19-26, **2002**.
- [27] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Wiesbaden: Springer Vieweg, **2014**.
- [28] W.H. Carothers, J.A. Arvin, *Journal of the American Chemical Society*, **51**, 2560-2570, **1929**.
- [29] W.H. Carothers, *Journal of the American Chemical Society*, **51**, 2548-2559, **1929**.
- [30] J. Selley, *Unsaturated Polyesters*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, [E-Book]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., **2000**. DOI: 10.1002/0471238961.1615122519051212.a01.
- [31] W. Asche, H. Hahn, J. Paetzold, S. Buna, Sow Leuna Olefinverband GmbH; WO001998023663, Germany, **1998**.
- [32] R.D. Hoene, BASF AG; DE000003107450, Germany, **1981**.
- [33] H. Willersinn, H. Heel, BASF AG; DE1209742, Germany, **1966**.
- [34] V. T. Wyatt, G. D. Strahan, *Polymers*, **4**, 396-407, **2012**.
- [35] V. T. Wyatt, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **89**, 313-319, **2012**.

- [36] H. Nava, *Unsaturated Polyesters*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, [E-Book]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., **2004**. DOI: 10.1002/0471238961.1615122519051212.a01.pub2.
- [37] H. Krämer, *Polyester Resins, Unsaturated*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. [E-Book]. Weinheim: Wiley-VCH, **2012**. DOI: 10.1002/14356007.a21_217.
- [38] D. Ratna, *Handbook of Thermoset Resins*, Shawbury, United Kingdom: Smithers Rapra, **2009**.
- [39] M. Malik, V. Choudhary, I.K. Varma, Polymer Reviews, *40*, 139-165, **2000**.
- [40] T.C. Goel, A. Tripathi, B.S. Rao, M.S. Choudhary, V. Choudhary, I.K Varma, Journal of Applied Polymer Science, *30* (4), 1491-1497, **1985**.
- [41] M.S. Choudhary, I.K Vanna, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, *209* (1), 33-39, **1993**.
- [42] Y.-S. Yang, L. Suspense, Polymer Engineering and Science, *31* (5), 321-332, **1991**.
- [43] L. Xu, L. J. Lee, Polymer Engineering and Science, *45*, 496-509, **2005**.
- [44] W. D. Cook, M. Lau, M. Mehrabi, K. Dean, M. Zipper, Polymer International, *50*, 129-134, **2001**.
- [45] M. J. M. Abadie, K. Mekhissi, P. J. Burchill, Journal of Applied Polymer Science, *84*, 1146-1154, **2002**.
- [46] R. Blum, M. Eichhost, G. Hegemann, K.-W. Lienert, H. Dr. Beck & Co AG, DE19711410, Germany, **1998**.
- [47] R. Loza, D.G. Hartinger, D. Ashland, Licensing and Intellectual Property LLC, Ohio, WO2004/034017, USA, **2004**.
- [48] S. Schwiegk, T. Folda, BASF AG, EP 0761792 A2, Germany, **1994**.
- [49] E. Burger, M. Ouroforn, J. Fritz GmbH & Co KG, DE000004316181, Germany, **1994**.
- [50] R. Blum, G. Hegemann, H. Dr. Beck & Co AG, DE0000I9757227, Germany, **1999**.
- [51] G. Hegemann, Macromolecular Symposia, *199* (1), 333-342, **2003**.
- [52] O. Gerth, R. Blum, P. Itemann, F. Ziegert, O.R.B.V.A. Zwolle, EP0783026, Netherlands, **1999**.
- [53] R. Lorenz, Österreichische Ingenieur- und Architekten-Zeitschrift, *153* (4), 311-313, **2008**.
- [54] S. Cousinet, A. Ghadban, E. Fleury, F. Lortie, J.-P. Pascault, D. Portinha, European Polymer Journal, *67*, 539-550, **2015**.
- [55] Carl Roth, *Sicherheitsdatenblatt Styrol*, [Internet]. Schweiz, **2016**. [zitiert am 16.10.2016] URL: <https://www.google.de/search?client=opera&q=carl+roth+styrol+sdb&sourceid=opera&ie=UTF-8&oe=UTF-8>

- [56] R. Frentzel-Beyme, B. Oberheitmann, *Arbeiten mit Styrol*, Düsseldorf: Hans-Böckler-Stiftung, **2005**.
- [57] D. Coggon, *Critical Reviews in Toxicology*, 24, 107-115, **1994**.
- [58] M. Kogevinas, G. Ferro, R. Saracci, A. Andersen, M. Biocca, D. Coggon, V. Gennaro, S. Hutchings, H. Kolstad, I. Lundberg, IARC Scientific Publications, 127, 289-300, **1993**.
- [59] M. Kogevinas, G. Ferro, A. Andersen, M. Biocca, D. Coggon, V. Gennaro, S. Hutchings, H. Kolstad, I. Lundberg, *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 20 (4), 251-261, **1994**.
- [60] P. Boffetta, H. O. Adami, P. Cole, D. Trichopoulos, J. S. Mandel, *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 51 (11), 1275-1287, **2009**.
- [61] O. Wong, L. S. Trent, M. D. Whorton, *Occupational and Environmental Medicine*, 51, 386-396, **1994**.
- [62] H. A. Kolstad, B. Pedersen, J. Olsen, E. Lynge, G. Jensen, I. Lisse, P. Philip, N. T. Pedersen, *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 22 (1), 58-61, **1996**.
- [63] F. Theakston, *Air Quality Guidelines for Europe*, 2. Auflage. Copenhagen: World Health Organization Regional Office for Europe, **2000**.
- [64] H. A. Kolstad, K. Juel, J. Olsen, E. Lynge, *Occupational and Environmental Medicine*, 52 (5), 320–327, **1995**.
- [65] A. Hensel, Bundesinstitut für Risikobewertung, *Hinweise auf tumorauslösende Wirkung von Styrol beim Menschen*, Berlin, [Internet]. 31.08.2006. [zitiert am 13.10.2016] URL:
http://www.bfr.bund.de/de/presseinformation/2006/25/hinweise_auf_tumorausloesende_wirkung_von_styrol_beim_menschen-8281.html
- [66] W. Diepenbrock, *Nachwachsende Rohstoffe*, Stuttgart: Ulmer UTB, **2014**.
- [67] R. Busch, T. Hirth, A. Liese, S. Nordhoff, J. Puls, O. Pulz, D. Sell, C. Syldatk, R. Ulber, *Chemie Ingenieur Technik*, 78 (3), 219-228, **2006**.
- [68] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe* [E-Book]. Gülzow, **2014**.
- [69] E. Zettl, VDI Zentrum Ressourceneffizienz GmbH, *Studie: Analyse von Ressourceneffizienzpotenzialen in KMU der chemischen Industrie*, Berlin, [Internet]. **2014**. [zitiert am 13.10.2016] URL:
<https://www.google.de/search?client=opera&q=Arbeiten+mit+Styrol&sourceid=opera&ie=UTF-8&oe=UTF-8#q=Studie:+Analyse+von++Ressourceneffizienzpotenzialen+in+KMU+der+chemischen+Industrie>
- [70] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., *Nachwachsende Rohstoffe – Spitzentechnologie ohne Ende*, Gülzow, [Internet]. **2011**. [zitiert am 16.10.2016] URL:
<https://www.google.de/search?client=opera&q=Arbeiten+mit+Styrol&sourceid=opera>

- &ie=UTF-8&oe=UTF-8#q=Nachwachsende+Rohstoffe+%E2%80%93+Spitzentechnologie+ohne+Ende
- [71] M. Vasiliu, A. J. Jones, K. Guynn, D. A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 20738-20754, **2012**.
 - [72] M. Carus, F. Aeschelmann, *Bio-based Building Blocks and Polymers in the World – Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends toward 2020*, 3. Auflage, Hürth: Nova-Institut GmbH, **2015**.
 - [73] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, [Internet]. USA, **2004**. [zitiert am 16.10.2016] URL: <http://energy.gov/eere/bioenergy/downloads/top-value-added-chemicals-biomass-volume-i-results-screening-potential>
 - [74] T. Willke, K.-D. Vorlop, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **56**, 289-295, **2001**.
 - [75] T. Willke, K.-D. Vorlop, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **66**, 131-142, **2004**.
 - [76] T. Sakuma, A. Kumagai, N. Teramoto, M. Shibata, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 2159-2164, **2008**.
 - [77] J. Dai, S. Ma, X. Liu, L. Han, Y. Wu, X. Dai, J. Zhu, *Progress in Organic Coatings*, **78**, 49-54, **2015**.
 - [78] J. Dai, S. Ma, Y. Wu, L. Han, L. Zhang, J. Zhu, X. Liu, *Green Chemistry*, **17**, 2383-2392, **2015**.
 - [79] J. Dai, S. Ma, Y. Wu, J. Zhu, X. Liu, *Progress in Organic Coatings*, **87**, 197-203, **2015**.
 - [80] M. Sakthivel, D.S. Franklin, S. Guhanathan, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, im Druck, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.004, **2015**.
 - [81] A. C. Fonseca, I. M. Lopes, J. F. J. Coelho, A. C. Serra, *Reactive and Functional Polymers*, **97**, 1-11, **2015**.
 - [82] A. B. Shivarkar, D. V. Gaykar, R. K. Jain, *Progress in Organic Coatings*, **89**, 75-81, **2015**.
 - [83] M. Winkler, T. M. Lacerda, F. Mack, M. A. R. Meier, *Macromolecules*, **48**, 1398-1403, **2015**.
 - [84] S. Chanda, S. Ramakrishnan, *Polymer Chemistry*, **6**, 2108-2114, **2015**.
 - [85] Y. Jiang, G.O.R. Alberda van Ekenstein, A. J. J. Woortman, K. Loos, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **215**, 2185-2197, **2014**.
 - [86] O. Goerz, H. Ritter, *Polymer International*, **62**, 709-712, **2013**.
 - [87] B. Guo, Y. Chen, Y. Lei, L. Zhang, W.Y. Zhou, A. Bakr, M. Rabie, J. Zhao, *Biomacromolecules*, **12**, 1312-1321, **2011**.
 - [88] T. Wei, L. Lei, H. Kang, B. Qiao, Z. Wang, L. Zhang, P. Coates, K.-C. Hua, J. Kulig, *Advanced Engineering Materials*, **14**, 112-119, **2012**.
 - [89] M. H. Szkudlarek, J. F. G. A. Jansen, WO2010/108962A1, **2012**.

- [90] M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, S.R.A. Di Silvestre, US2012/0095160A1, **2012**.
- [91] M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, US2012/0101226A1, **2012**.
- [92] M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, S.R.A. Di Silvestre, US2012/0121839A1, **2012**.
- [93] M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.R.A. Di Silvestre, S.J. Duyvestijn, US2012/0121841A1, **2012**.
- [94] M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, L.J. Bleeker, US2012/0123047A1, **2012**.
- [95] M.H. Szkudlarek, J.F.G.A. Jansen, S.J. Duyvestijn, US2012/0136117A1, **2012**.
- [96] M.H. Szkudlarek, US2012/0157618A1, **2012**.
- [97] D.G. Barrett, T.J. Merkel, J.C. Luft, M.N. Yousaf, *Macromolecules*, **43**, 9660-9667, **2010**.
- [98] O. Valerio, T. Horvath, C. Pond, M. Misra, A. Mohanty, *Industrial Crops and Products*, **78**, 141-147, **2015**.
- [99] H. Li, G. Sivasankarapillai, A. G. McDonald, *Industrial Crops and Products*, **67**, 143-154, **2015**.
- [100] T. Zhang, B. A. Howell, A. Dumitrascu, S. J. Martin, P. B. Smith, *Polymer*, **55**, 5065-5072, **2014**.
- [101] L. Bueno, C. Toro, M. Martín, *Chemical Engineering and Design*, **93**, 432-440, **2015**.
- [102] M. N. Baharu, A. A. H. Kadhum, A. A. Al-Amiery, A. B. Mohamad, *Green Chemistry Letters and Reviews*, **8**, 31-38, **2014**.
- [103] K. Pickering, C. Viljoen, C. J. R. Verbeek, C. B. King, US 2014/0031490 A1, **2014**.
- [104] S. W. Fang, P. De Caro, P.-Y. Pennarun, C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud-Roux, *Industrial Crops and Products*, **43**, 398- 404, **2013**.
- [105] V. T. Wyatt, A. Nuñez, T. A. Foglia, W. N. Marmer, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **83**, 1033-1039, **2006**.
- [106] A. Celli, P. Marchese, S. Sullalti, C. Berti, G. Barbiroli, S. Commereuc, V. Verney, *Green Chemistry*, **14**, 182-187, **2012**.
- [107] Y.-K. Han, S.-R. Kim, J. Kim, *Macromolecular Research*, **10**, 108-114, **2002**.
- [108] M. Shibata, T. Shimasaki, H. Satoh, M. Iwai, M. Neda, *Reactive and Functional Polymers*, **97**, 69-76, **2015**.
- [109] D. Hazarika, N. Karak, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**, 2458-2468, **2015**.
- [110] X. Zhao, L. Liu, H. Dai, C. Ma, X. Tan, R. Yu, *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, 3376-3381, **2009**.

- [111] Y. Yang, W. Lu, J. Cai, Y. Hou, S. Ouyang, W. Xie, R. A. Gross, *Macromolecules*, **44**, 1977-1985, **2011**.
- [112] T. J. Farmer, R. L. Castle, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *International Journal of Molecular Sciences*, **16**, 14912-14932, **2015**.
- [113] D. A. Echeverri, L. A. Rios, B. L. Rivas, *European Polymer Journal*, **67**, 428-438, **2015**.
- [114] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, 22. Überarbeitete Auflage, Weinheim: WILEY-VHC, **2004**.
- [115] J. M. G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*, 3. Auflage, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, **2008**.
- [116] M. E. Rogers, T. E. Long, *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., **2003**.
- [117] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, München: Elsevier, Spektrum Akademischer Verlag, **2004**.
- [118] E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules*, **29**, 1222-1228, **1996**.
- [119] Y. Wu, Q. Xie, C. Gao, T. Wang, C. Wang, *Polymer Engineering & Science*, **54**, 2515-2521, **2014**.
- [120] E. Malmström, A. Hult, *Journal of Macromolecular Science Part C*, **37**, 555-579, **1997**.
- [121] E. Zagara, M. Zigona, *Progress in Polymer Science*, **36**, 53-88, **2011**.
- [122] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Journal of the American Chemical Society*, **112**, 4592-4593, **1990**.
- [123] C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society*, **113** (12), 4583-4588, **1991**.
- [124] C.R. Yates, W. Hayes, *European Polymer Journal*, **40** (7), 1257-1281, **2004**.
- [125] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle*, Wiesbaden: Vieweg und Teubner, **2007**.
- [126] K. Sörensen, B. Pettersson, P. Perstorp AB, SE, DE69529574, Sweden, **1997**.
- [127] K. Sörensen, B. Pettersson, P. Perstorp AB, SE, WO96112754, Sweden, **1996**.
- [128] C. Gao, D. Yan, *Progress in Polymer Science*, **29**, 183-275, **2004**.
- [129] H. Claesson, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Polymer*, **43**, 3511- 3518, **2002**.
- [130] H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules*, **33**, 3099-3104, **2000**.
- [131] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **197**, 3199-3207, **1996**.
- [132] G. Coullerez, S. Lundmark, E. Malmström, A. Hult, H. J. Mathieu, *Surface and Interface Analysis*, **35**, 693-708, **2003**.

- [133] M.S. Hedenqvist, H. Yousefi, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, U.W. Gedde, M. Trollsas, J.L. Hedrick, *Polymer*, *41*, 1827-1840, **2000**.
- [134] M. Jikei, M. Kakimoto, *Progress in Polymer Science*, *26*, 1233-1285, **2001**.
- [135] J. Hao, M. Jikei, M.-A. Kakimoto, *Macromolecular Symposium*, *199*, 233-241, **2003**.
- [136] W. Bürgel, K. Demmler, *Journal of Polymer Science Part C*, *22*, 1117-1137, **1969**.
- [137] M. Agach, S. Delbaere, S. Marinkovic, B. Estrine, V. Nardello-Rataj, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, *419*, 263-273, **2013**.
- [138] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz, M.K. Aroua, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *27*, 118-127, **2013**.
- [139] V. T. Wyatt, G. D. Strahan, A. Nunez, *Journal of American Oil Chemists' Society*, *87*, 1359-1369, **2010**.
- [140] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society*, *63*, 3083-3096, **1941**.
- [141] H. A. Goldsmith, *Industrial and Engineering Chemistry*, *40*, 1205-1211, **1948**.
- [142] J. D. Brandner, R. L. Birkmeier, *The Journal of the American Oil Chemists Society*, *37*, 390-396, **1960**.
- [143] A. Pizzi, K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology*, New York, Marcel Dekker, Inc., **2003**.
- [144] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society*, *74*, 2718-2723, **1952**.
- [145] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, New York: Cornell University Press, **1953**.
- [146] A. Fradet, E. Marechal, *Macromolecular Chemistry*, *183*, 319-329, **1982**.
- [147] Z. Ordelt, *Macromolecular Chemistry*, *68*, 166-173, **1963**.
- [148] M. Malik, V. Choudhary, I. K. Varma, *Polymer Reviews*, *40*, 139-165, **2000**.
- [149] Z. Ordelt, V. Novak, B. Kratky, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, *33*, 405-415, **1968**.
- [150] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angewandte Chemie*, *119*, 4516-4522, **2007**.
- [151] M. Shah, E. Zondervan, A. B. Haan, *Journal of Applied Polymer Science*, *10*, 2551-2557, **2010**.
- [152] A.V. Galanti, B.T. Keen, R.H. Pater, D.A. Scola, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *19*, 2243-2253, **1981**.
- [153] M. J. M. Abadie, K. Mekehissi, P. J. Burchill, *Journal of Applied Polymer Science*, *84*, 1146-1154, **2002**.
- [154] L. Xu, L. J. Lee, *Polymer Engineering and Science*, *45*, 496-509, **2005**.

- [155] Y.-F. Lin, J.-M. Tseng, T.-C. Wu, C.-M. Shu, *Journal of Hazardous Materials*, *153*, 1071-1077, **2008**.
- [156] W. D. Cook, G. P. Simon, P. J. Burchill, M. Lau, T. J. Fitch, *Journal of Applied Polymer Science*, *64*, 769-781, **1997**.
- [157] Y.-S. Yang, L. Suspene, *Polymer Engineering and Science*, *31*, 321-332, **1991**.
- [158] W. D Cook, M. Lau, M. Mehrabi, K. Dean, M. Zipper, *Polymer International*, *50*, 129-134, **2001**.
- [159] F. A. Bovey, F. H. Winslow, *Macromolecules*, Orlando Florida: Academic Press, **1979**.
- [160] J. D. Brandner, R. L. Birkenmayer, *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, *37*, 390-396, **1960**.
- [161] R.H. Kienle, P. A. van der Meulen, F. E. Petke, *Journal of the American Chemical Society*, *61*, 2258-2268, **1939**.
- [162] R.H. Kienle, P. A. van der Meulen, F. E. Petke., *Journal of the American Chemical Society*, *61*, 2268-2271, **1939**.
- [163] R.H. Kienle, F. E. Petke, *Journal of the American Chemical Society*, *62*, 1053-1056, **1940**.
- [164] R.H. Kienle, F. E. Petke, *Journal of the American Chemical Society*, *63*, 481-484, **1941**.
- [165] W. H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, *12*, 125-131, **1944**.
- [166] C.-S. Wu, *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, New York: Marcel Dekker Inc., **1995**.
- [167] Agilent Technologies, *Polymer Molecular Weight Distribution and Definitions of Mw Averages*, Agilent Technologies, Inc., [Internet]. Santa Clara , **2015**. [zitiert am 16.10.2016]
URL: <https://www.google.de/search?client=opera&q=Arbeiten+mit+Styrol&sourceid=opera&ie=UTF-8&oe=UTF-8#q=Polymer+Molecular+Weight+Distribution+and+Definitions+of+Mw+Averages>
- [168] L. K. Kostanski, D. M. Keller, A. E. Hamielec, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, *58* (2), 159-186, **2004**.
- [169] B. I. Voit, *Comptes Rendus Chimie*, *6*, 821-832, **2003**.
- [170] Z. Grubisic, R. Rempp, J. Benoit, *Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics*, *5*, 753-759, **1967**.
- [171] T. Sun, R. R. Chance, W. W. Graessley, D. J. Lohse, *Macromolecules*, *37*, 4304-4312, **2004**.
- [172] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 2. überarbeitete Auflage, Hannover: Vincentz-Verlag, **2006**.

- [173] C. W. Macosco, *Rheology – Principles, Measurements and Applications*, New York: VHC Publishers Inc., **1994**.
- [174] F. Kass, Bürkle GmbH, *Viskosität von Flüssigkeiten*, Bad Bellingen, [Internet]. **2011**.
Abrufbar unter: [zitiert am 16.10.2016]
URL: https://www.buerkle.de/media/files/Downloads/Viskositaeten_DE_2014.pdf
- [175] W.W. Graessley, *Advances in Polymer Science*, *16*, 1-179, **1974**.
- [176] Z. Ordelt, V. Soedin, *Macromolecular Chemistry*, *63*, 153-161, **1963**.
- [177] R. Matssek, *Fette und Fettbegleitstoffe, Lebensmittelanalytik, Bestimmung der Iodzahl – Methode nach Kaufmann*, Berlin: Springer-Verlag, **2010**.
- [178] DIN EN ISO 527-2, *Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*, Brüssel, **1996**.
- [179] DIN 53455, *Zugversuch*, Berlin, **1988**.
- [180] DIN EN ISO 527, *Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 1: Allgemeine Grundsätze*, Brüssel, **1996**.
- [181] DIN 53452, *Biegeversuch*, Berlin, **1988**.
- [182] DIN EN ISO 178, *Bestimmung der Biegeeigenschaften*, Berlin, Brüssel, **2012**.
- [183] M. G. McKee, S. Unal, G. L. Wilkes, T. E. Long, *Progress in Polymer Science*, *30*, 507-539, **2005**.
- [184] H. M. Laun, *Rheologica Acta*, *18*, 478-491, **1979**.
- [185] A. Malmberg, E. Kokko, P. Lehmus, B. Löfgren, J. V. Seppälä, *Macromolecules*, *31*, 8448-8454, **1998**.
- [186] G. R. Zeichner, P. D. Patel, *Engineering*, Montreal, *6*, 333-337, **1981**.
- [187] R. Hingmann, B. Marczinke, *Journal of Rheology*, *38*, 573-587, **1994**.
- [188] A. Munari, F. Pilaff, G. Pezzin, *Rheologica Acta*, *24*, 534-536, **1985**.
- [189] R. C. Harper jr., H. Markovitz, T. W. Dewitt, *Journal of Polymer Science*, *3*, 435- 443, **1951**.
- [190] R. Verma, Y. C. Bhuvanesh, V. B. Gupta, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, *16*, 39-45, **1991**.
- [191] T.-T. Hsieh, C. Tiu, G. P. Simon, *Polymer*, *42*, 1931-1939, **2001**.
- [192] G. Boskovic, L. Katsikas, J.S. Velickovic, I.G. Popovic, *Polymer*, *41*, 5769-5775, **2000**.
- [193] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society*, *61*, 3334-3340, **1939**.
- [194] G. Rafler, F. Tesch, D. Kunat, *Acta Polymerica*, *39* (6), 315-320, **1988**.
- [195] E. Marechal, *Current Organic Chemistry*, *6*, 177-208, **2002**.

- [196] E. Malmstrom, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules*, 28, 1698-1703, **1995**.
- [197] A. Fradet, E. Marechal, *Macromolecular Chemistry*, 183, 319-329, **1982**.
- [198] M. Malik, V. Choudhary, I. K. Varma, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 40 (2-3), 139-165, **2000**.
- [199] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, *Faserverbundbauweisen: Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix*, Berlin: Springer-Verlag, **1999**.
- [200] M. Skrifvars, *Synthetic modification and characterization of unsaturated Polyesters*, Helsinki. [Internet]. **2000**. [zitiert am 16.10.2016]
URL: <https://www.google.de/search?client=opera&q=Arbeiten+mit+Styrol&sourceid=opera&ie=UTF-8&oe=UTF-8#q=Synthetic+modification+and+characterization+of+unsaturated+Polyesters>
- [201] K. Heidel, W. Dittmann, F. Stürzenhofecker, *Die Makromolekulare Chemie*, 99, 27-34, **1966**.

8.4 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung Symbol	Bedeutung
8.4.1	Lateinische Buchstaben
A	Fläche
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AV	Säurezahl (engl.: Acid Value)
a _T	Shift Faktor
BPO	Dibenzoylperoxid
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
c	Konzentration
COOH	Carbonsäurefunktionalität
DB	Doppelbindung
DBI	Dibutylitaconat
DBZ	Doppelbindungszahl
DIE	Diethylitaconat
D'PI	Diisopropylitaconat
DMI	Dimethylitaconat
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
E _A	Fließaktivierungsenergie
F	Kraft
FDCA	Furandicarboxylic acid (Furandicarbonsäure)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
G	Schubmodul
G*	Komplexer Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
GC	Gaschromatographie
HDPE	High-Density-Polyethylen
h	Höhe, Stunde
HMF	Hydroxymethylfurfural

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzung Symbol	Bedeutung
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high pressure/performance liquid chromatography)
Hz	Hertz
I	Jod
IA	Itaconsäure
IR	Infrarot
k	Geschwindigkeitskoeffizient
KOH	Kaliumhydroxid
LDPE	Low-Density-Polyethylen
ln	Natürlicher Logarithmus
LVE	Linear-viskoelastischer Bereich
m	milli (10^{-3}); Masse
M	Molmasse; molar; mega
MEKP	Methylethylketonperoxid
min	Minute
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_z	Zentrifugemittel der Molmasse
NaTS	Natriumthiosulfat
n.b.	nicht bestimmt
OH	Alkoholfunktionalität
OHZ	Hydroxylzahl
Pa	Pascal
PA	Polyamid
P_n	Polymerisationsgrad ($M(\text{Wiederholeinheit}) / M_n(\text{Polymer})$)
PBS	Polybutylensuccinat
PBT	Polybutylenterephthalat
PD	Propandiol
PDI	Polydispersitätsindex (M_w / M_n)
PE	Polyethylen
PEF	Polyethylenfuranoat
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactic acid (Polymilchsäure)
PP	Polypropylen

Abkürzung Symbol	Bedeutung
PTFE	Polytetrafluorethylen
<i>p</i> TS	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
PVC	Polyvinylchlorid
PU	Polyurethan
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314 J/mol K)
RI	Brechungsindex (engl.: Refractive Index)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography)
Sn-Kat	Dibutylzinnoxidkatalysator
T	Temperatur
tan δ	Verlustfaktor
T _g	Glastemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UP	Ungesättigter Polyester
UV	Ultraviolett
V	Volumen
WLF	Williams-Landel-Ferry-Gleichung
8.4.2	Griechische Buchstaben
γ	Deformation
$\dot{\gamma}$	Scherrate
δ	Phasenverschiebung
η	Dynamische Viskosität
η_0	Ruhescherviskosität
μ	mikro (10 ⁻⁶)
ν	Geschwindigkeit
τ	Schubspannung
ω	Kreisfrequenz

8.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Welt-Kunststoffproduktion von 1950 bis 2012. ^[6, 8]	2
Abbildung 2: Unterschiedliche Rohstoffe und deren Perspektiven. ^[22]	4
Abbildung 3: Ausgewählte Monomere auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen. ^[2, 71]	9
Abbildung 4: Übersicht: Von der Biomasse zum Biokunststoff. ^[72]	10
Abbildung 5: Polykondensationsreaktion.	18
Abbildung 6: Polykondensation: 1. Schritt.	18
Abbildung 7: Polykondensation: 2. Schritt.	19
Abbildung 8: Polykondensation: 3. Schritt.	19
Abbildung 9: Anwendungsbereiche für hypervverzweigte Polymere. ^[124]	20
Abbildung 10: Itaconsäure, Isomere und Addukte ^[136]	22
Abbildung 11: Ordelt-Reaktion zwischen Itaconsäure und Glycerin.	24
Abbildung 12: Lactonisierung.	25
Abbildung 13: Reaktion von Glycerin zu Acrolein.	26
Abbildung 14: Isomerisierung der Itaconsäure. ^[109, 136]	26
Abbildung 15: Strukturformeln vom Beschleuniger (links) und dem Härter (rechts).	26
Abbildung 16: Thermische Zersetzung des MEKP-Härters.	27
Abbildung 17: Redox-Mechanismus. L = Ligand = Bis(2-ethylhexanoat).	27
Abbildung 18: Initiierung und Propagation der radikalischen Polymerisation. $R = R^1 = R^2 = H$ oder Itaconsäurerest oder Glycerinrest.	28
Abbildung 19: Reaktion eines trifunktionellen mit einem difunktionellem Monomer.	29
Abbildung 20: Schematischer Aufbau einer SEC-Anlage.	32
Abbildung 21: Trennprinzip der SEC. (A) Probenmischung bevor sie durch die Säule gelangt; (B) Proben-mischung am Säulenanfang; (C) Trennvorgang beginnt; (D) Proben sind nach Molekülgröße getrennt. ^[166]	33
Abbildung 22: SEC-Chromatogramm der Polystyrolkalibrierung und einer Synthese von Poly(glycerylitaconat).	34
Abbildung 23: Das Zwei-Platten-Modell für Scherversuche. ^[172, 173]	37
Abbildung 24: links: schematische Fließkurven; rechts: schematische Viskositätskurven; (A) idealviskoses (newtonsches) Fluid; (B) scherverdünnendes (strukturviskoses) Fluid; (C) scherverdickendes (dilatantes) Verhalten. ^[172, 173]	37
Abbildung 25: Schubspannungs-Scherraten-Diagramm von Poly(glycerylitaconat).	40

Abbildung 26: Viskositäts-Scherraten-Diagramm von Poly(glycerylitaconat).	40
Abbildung 27: Zwei-Platten-Modell für Oszillationsversuche. ^[172]	41
Abbildung 28: Amplitudentest einer Probe: A mit Gel-Charakter und B mit dem Charakter einer viskoelastischen Flüssigkeit.	44
Abbildung 29: Amplitudentest (als Deformationsfunktion) einer Poly(glycerylitaconat) UP-Harzkomponente mit dem Charakter einer viskoelastischen Flüssigkeit, d.h. mit $G'' > G'$ im LVE-Bereich.	44
Abbildung 30: Frequenztest einer Polymerschmelze (schematisch). ^[172]	45
Abbildung 31: Verlauf von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') über die Temperatur von der 2. Aufheizung und die 2. Abkühlung eines kommerziellen UP-Harzes (LH4).	46
Abbildung 32: Zeitabhängige Aushärtung, schematisch.	51
Abbildung 33: stäbchenförmiger und knochenförmiger Prüfkörper in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2	52
Abbildung 34: Allgemeine Viskositäts-Temperaturkurve bei Erweichung. ^[172]	53
Abbildung 35: Allgemeine Viskositäts-Temperaturkurve bei Gelierung, Aushärtung oder Vernetzung. ^[172]	53
Abbildung 36: Methode B: Reaktions-apparatur nach Dean-Stark, schematisch.	65
Abbildung 37: Reaktion von Itaconsäure mit einem Alkohol zum Dialkylitaconat.	65
Abbildung 38: GC-Chromatogramm zur Restmonomergehaltsbestimmung.	67
Abbildung 39: Biobasierte Monomere für die Polyestersynthese.	69
Abbildung 40: DMTA-Cyclen-Test zur Untersuchung des thermischen und mechanischen Verhaltes eines Kommerziellen UP-Harzes (LH7).	73
Abbildung 41: Reaktion von Itaconsäure mit Trimethylolpropan zum Poly(trimethylolpropanylitaconat).	76
Abbildung 42: SEC-Chromatogramm von Itaconsäure (IS; rot), Trimethylolpropan (TMP; grün) und dem Syntheseprodukt aus IS und TMP (blau) ohne Katalysator.	77
Abbildung 43: Reaktion von Itaconsäure mit Glycerin zum Poly(glycerylitaconat).	78
Abbildung 44: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion aus Itaconsäure und Glycerin im Verhältnis 3:4 (MG91) mit Dibutylzinnoxid als Katalysator.	81
Abbildung 45: Oszillationsmessung zur Visualisierung der Gelierung. Links: nicht geliert, Rechts: geliert.	82
Abbildung 46: Oszillationsmessung zur Bestimmung der Gelierung.	83
Abbildung 47: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Glycerin, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .	84

Abbildung 48: Bestimmung der Glasübergangstemperatur ($T_g = 98^\circ\text{C}$) eines handelsüblichen Polyesterharzes.	85
Abbildung 49: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Glycerin und 10 % DMI, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .	86
Abbildung 50: Reaktion von Itaconsäure mit Pentaerythrit zum Poly(pentaerythritylitaconat).	88
Abbildung 51: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion aus Itaconsäure und Pentaerythrit im Verhältnis 3:4 mit Dibutylzinnoxid als Katalysator. Viskositäten gemessen bei 70°C .	88
Abbildung 52: Oszillationsmessung zur Bestimmung der Gelierung.	89
Abbildung 53: Reaktion von Itaconsäure mit Glycerin zum Präpolymer (schematisch).	90
Abbildung 54: Reaktion der Oligomere mit Pentaerythrit zum hyperverzweigten Polyester (schematisch).	92
Abbildung 55: Vergleich der Viskositäten ohne Katalysator und mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäure bzw. Dibutylzinnoxid.	93
Abbildung 56: Vergleich der Molmassen ohne Katalysator und mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäure bzw. Dibutylzinnoxid.	94
Abbildung 57: Oszillationsmessungen zur Bestimmung der Gelierung. Links: vor Zugabe der <i>p</i> -Toluolsulfonsäure. Rechts: Nach Zugabe des Katalysators.	95
Abbildung 58: Oszillationsmessung der Reaktion mit Dibutylzinnoxid als Katalysator.	96
Abbildung 59: Reaktion von Itaconsäure (IS) mit Diglycerin zum Poly(diglycerylitaconat).	98
Abbildung 60: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion aus Itaconsäure und Diglycerin im Verhältnis 1:1 mit Dibutylzinnoxid als Katalysator.	99
Abbildung 61: Oszillationsmessung zur Bestimmung der Gelierung mit Diglycerin als Alkoholkomponente. Links: nicht geliert, Rechts: Gelierung setzt ein.	100
Abbildung 62: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Diglycerin, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .	101
Abbildung 63: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Diglycerin und 10% DMI, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .	102
Abbildung 64: DMTA-Messung des Prüfkörpers aus Itaconsäure mit Glycerin mit der Reaktionsführung in Xylol, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g .	104
Abbildung 65: Reaktion von Citronensäure mit 1,3-Propandiol zum Oligo(propylcitronat).	105
Abbildung 66: Zusammenfassung des Reaktionsverlaufs des optimierten Produkts.	108
Abbildung 67: DMTA Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des Produkts PGI ohne Reaktivverdünner DMI.	110

Abbildung 68: DMTA Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des Produkts mit 10% DMI als Reaktivverdünner.	111
Abbildung 69: Betrachtung der Zugfestigkeit des biobasierten UP-Harzes im Vergleich zu 3 möglichen Anwendungen.	113
Abbildung 70: Betrachtung der Biegefestigkeit des biobasierten UP-Harzes im Vergleich zu 3 möglichen Anwendungen.	113
Abbildung 71: Betrachtung der Biegemoduln des biobasierten UP-Harzes im Vergleich zu 3 möglichen Anwendungen.	114
Abbildung 72: Gelpunktbestimmung des Produkts PGI bei einer Temperatur von 60°C.	115
Abbildung 73: Gelpunktbestimmung des Produkts PGI mit 10% DMI bei einer Temperatur von 60°C.	115
Abbildung 74: Gelpunktbestimmung des Produkts PGI mit 40% DMI bei einer Temperatur von 60°C.	116
Abbildung 75: Gelpunktbestimmung eines kommerziellen Harzes LH4 bei einer Temperatur von 20°C.	117
Abbildung 76: Gelpunktbestimmung des Produkts mit 40% DMI bei einer Temperatur von 20°C.	118
Abbildung 77: Logarithmischer (ln) Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur des Polymers aus Itaconsäure und Glycerin (MG114).	143

8.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Scherviskositäten verschiedener Substanzen. ^[174]	36
Tabelle 2: Typische Scherratenbereiche mit Beispielen. ^[172]	39
Tabelle 3: Fließaktivierungsenergien bekannter Polymere; * Werte bei Scherrate: 10s ⁻¹	55
Tabelle 4: Auswahl konventioneller ungesättigter UP-Harze.	57
Tabelle 5: Anwendung und Zusammensetzung der gewählten konventionellen UP-Harze. ...	58
Tabelle 6: Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze (Vergleich der Herstellerangaben mit experimentell bestimmten Werten).....	60
Tabelle 7: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze von Herstellerangaben mit den experimentell bestimmten Werten.	62
Tabelle 8: Abgeleitete Zielparameter aus der Analyse von kommerziellen UP-Harzen.	63
Tabelle 9: Zusammenfassung der Reaktivverdünnersynthesen.	66
Tabelle 10: Wichtige Eigenschaften von Reaktivverdünnern.	68
Tabelle 11: Vergleich der Molmassen mit und ohne Katalysator.	78
Tabelle 12: Zusammenfassung der Titrationsergebnisse der Reaktion zwischen Itaconsäure und Glycerin (MG46) und der theoretischen Berechnungen.	79
Tabelle 13: Übersicht der verwendeten Reaktionspartner und deren Verhältnisse zueinander.	91
Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen mit Pentaerythrit als Kernmolekül.	96
Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse mit Citronensäure als Kernmolekül.	106
Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse des optimierten Produkts.	107
Tabelle 17: Beeinflussung der Viskosität des synthetisierten UP-Harzes PGI durch die Temperatur und Dimethylitaconat (DMI) als Reaktivverdünner.....	109
Tabelle 18: Mechanische Eigenschaften des UP-Harzprodukts mit und ohne DMI als Reaktivverdünner im Vergleich zu den Zielparametern.	112
Tabelle 19: Gegenüberstellung der flüssigen und ausgehärteten Eigenschaften des optimierten Produkts PGI, des Produkts PGI mit 10% DMI, eines kommerziellen Harzes LH4 und den Zielparametern.	119
Tabelle 20: Liste verwendeter Lösungsmittel und Chemikalien für die Analytik.....	128
Tabelle 21: Liste verwendeter Chemikalien für die Polymersynthesen.	129
Tabelle 22: SEC Bauteile.	130
Tabelle 23: SEC Bedingungen für die Molmassenbestimmung.....	130

Tabelle 24: Bedingungen und Messmethode zur Ermittlung der rheologischen Eigenschaften.	131
Tabelle 25: Bedingungen und Messmethode zur Bestimmung des Aushärtungsverhaltens. .	132
Tabelle 26: Bedingungen und Messmethode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g	132
Tabelle 27: CG-Bauteile.	134
Tabelle 28: GC Bedingungen für die Restmonomerbestimmung.	134
Tabelle 29: Parameter und Bedingungen zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften..	135
Tabelle 30: Beispiel für gemessene Viskositäts- und Temperaturwerte gegenüber einzustellende Viskosität und die dazu nötige Temperatur.....	144
Tabelle 31: Mechanische Eigenschaften vom ungesättigten Polyesterharz LH4 mit unterschiedlichen Faserverstärkungen.	145

"Man merkt nie, was schon getan wurde, man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt."

(Marie Curie 1867 - 1934)

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei

Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop

für die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung bedanken.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Menzel für die Übernahme des Koreferats und Frau Prof. Dr. Müller-Goymann danke ich für ihren Beitrag als Vorsitzende der Prüfungskommission.

Ebenso gilt mein Dank Dr. Henning Storz für die intensive Betreuung und immer währende Diskussionsbereitschaft sowie für die vielen hilfreichen Ratschläge selbst über das Projektende hinaus. Bei meinem Kommilitonen Gianfranco Laurenzano möchte ich mich für das ausgezeichnete Arbeitsklima, die sehr gute Zusammenarbeit und seine Gesprächsbereitschaft bedanken. Besonders möchte ich mich sowohl bei Dennis Jäger für die Hilfe bei der Analytik als auch bei Dr. Joachim Brunotte bedanken, der immer ein offenes Ohr für mich hatte. Weiterhin gilt mein Dank den Mitgliedern des Thünen-Instituts für Agrartechnologie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft. Für die Finanzierung des Projekts möchte ich meinen Dank bei dem BMEL und der FNR aussprechen.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen neuen Mitarbeitern bei Continental, insbesondere Dr. Patrick Lamprecht, Maximilian Struß und Cansunur Dimirci, für ihre moralische Unterstützung und amüsante Ablenkung bedanken.

Mein besonderer Dank geht an meine Großeltern, Ingrid und Richard Becker, meine Geschwister, Christian und Isabell, und insbesondere an meine Eltern, Nora und Heinz Klaffer, die mich schon mein ganzes Leben bedingungslos unterstützt haben. Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Mann Marcus bedanken, der mir bereits während des gesamten Studiums sowie in der Zeit der Promotion immer zur Seite stand, sowie meiner einzigartigen Tochter, Lilli Katharina, die mich mit ihrer bezaubernden Art immer wieder zum Lachen bringt und meinem kleinen Sohn, Christoph Alexander, der für die nötige Abwechslung sorgte.